

**Molekülspektroskopische
Strukturbestimmung
von einigen perchlorierten Verbindungen
mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen und
der Bestimmung der Streukoeffizienten**

Engelbert Ziegler

1964

**Molekülspektroskopische
Strukturbestimmung
von einigen perchlorierten Verbindungen
mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen und
der Bestimmung der Streukoeffizienten**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Engelbert Ziegler
aus Landau a. d. Isar

München 1964

1. Berichterstatter: Prof, Dr.J.Brandmüller
2. Berichterstatter: Prof. Dr.G.M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1964



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	3
I. Problemstellung	5
II. Diskussion der Symmetrieeigenschaften der Molekülstrukturen	9
1. Fünfringstrukturen	10
2. Vierringstrukturen	16
3. Kettenstrukturen	21
4. Strukturen für $\alpha - C_6Cl_6$	23
5. Übersichtstafel zu den Erwartungsspektren	83
III. Aufnahme und Auswertung der Spektren	25
1. Apparatives	25
a) Spektralapparat	25
b) Registrierbedingungen	25
c) Photographische Aufnahme	26
d) Zubereitung der Substanzen	27
2. Wellenzahlbestimmung	28
3. Bestimmung der Streukoeffizienten	28
4. Bestimmung der Depolarisationsgrade	31
5. Zur Ausführung der Depolarisationsgradmessung	33
6. Zur Messung der integrierten Intensitäten	34
7. Die Aufnahme der IR- und UV- Absorptionspektren	35
IV. Die aufgenommenen Raman- und Infrarotspektren	36
V. Spektrendiskussion und Strukturzuordnung	58
1. $\delta - C_6Cl_8$	58
2. $\alpha - C_6Cl_6$	62
3. $\gamma - C_6Cl_8$	65
4. $\gamma - C_6Cl_8$	68
5. Die Strukturen von $\alpha -$, $\beta -$ und $\epsilon - C_6Cl_8$	70

	Seite
VI. Eine allein auf die Infrarot - Spektren gestützte Zuordnung	78
VII. Die charakteristische Linie bei 400 cm^{-1}	84
VIII. Die beobachteten Intensitäten der (C=C)-Valenzschwingungen	87
1. Zur Frage "charakteristischer Intensitäten"	89
2. Intensitätsstandard und die anzubringenden Korrekturen	91
IX. Zusammenfassung	93
X. Literaturverzeichnis	96

Einleitung.

Die Strukturanalyse ist ein wichtiges Anwendungsgebiet der Molekülspektroskopie. Aus dem Auftreten der sog. "charakteristischen Frequenzen" im Infrarot- oder Ramanpektrum kann auf die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen oder Ringsysteme geschlossen werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für diese Art der Konstitutionsbestimmung.

Diese Methode versagt jedoch, wenn durch die Molekülspektren zwischen zwei oder mehreren für ein Molekül in Betracht kommenden Strukturen entschieden werden soll, bei denen in etwa die gleichen charakteristischen Wellenzahlen zu erwarten sind. In diesem Fall können Symmetrieüberlegungen manchmal zum Ziel führen. Beispielsweise kann man aus den Molekülspektren verhältnismäßig leicht mit Hilfe des sog. Alternativverbotes entscheiden, ob im untersuchten Moleküle ein Symmetriezentrum vorhanden ist. Auch in anderen Fällen sind bei kleineren Molekülen Strukturzuordnungen auf Grund der aus den Symmetrieüberlegungen abgeleiteten Auswahlregeln durchgeführt worden. Dazu werden aber in der Regel die Depolarisationsgrade der Ramanlinien benötigt. Bei photographischer Aufnahme des Ramanspektrums war dieses Verfahren wegen der unvollständigen und ungenauen Bestimmung der Depolarisationsgrade nur dann erfolgreich, wenn sehr wenige (zwei oder drei) Molekülstrukturen zur Auswahl standen, deren Symmetrien sich stark unterscheiden.

Am Beispiel der vorliegenden Arbeit sollte die Leistungsfähigkeit der Ramanspektroskopie für die Konstitutionsbestimmung bei Anwendung einer modernen lichtelektrischen Registriereinrichtung geprüft werden. Für jede einzelne von sechs isomeren C_6Cl_8 - und einer C_6Cl_6 - Verbindung sollte aus einer großen Anzahl möglicher Strukturen eine eindeutige Strukturzuordnung durchgeführt

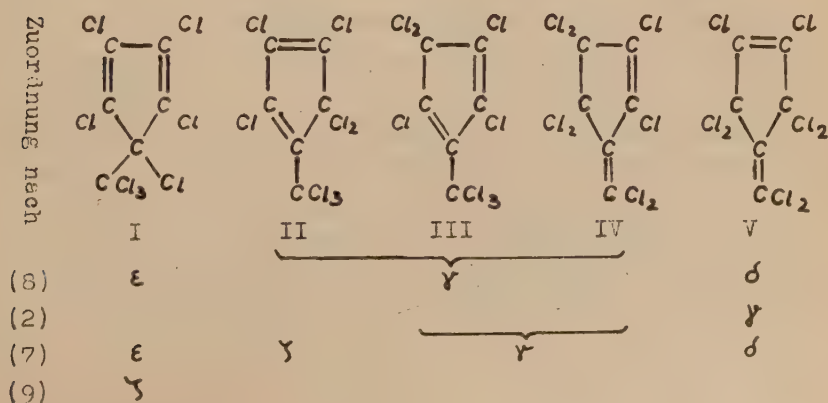
werden. Außerdem sollte der Versuch gemacht werden, die gemessenen Streukoeffizienten der Ramanlinien für die Strukturanalyse zu benützen, was bisher kaum unternommen wurde. Ferner sollten Infrarot- und Ramanspektroskopie in ihrer Anwendbarkeit bei im wesentlichen auf Symmetriebetrachtungen beruhenden Strukturbestimmungen an diesem Beispiel miteinander verglichen werden.

I. Problemstellung.

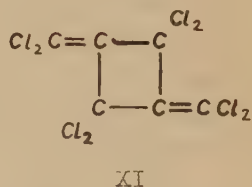
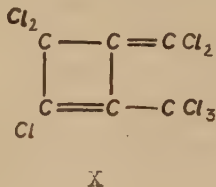
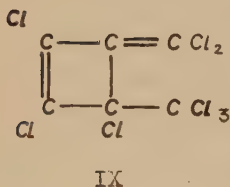
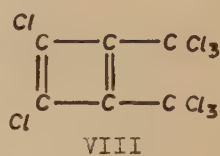
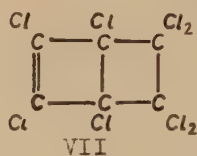
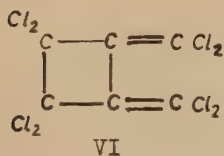
Es sind bisher sechs Verbindungen der Bruttoformel C_6Cl_8 dargestellt worden. Da die Angaben über die Konstitution dieser Stoffe sehr unsicher und größtenteils widerspruchsvoll sind, unterscheidet man sie nach ROEDIG (1) als:

- $\alpha - C_6Cl_8$, flüssig (Sdp._{0,02}: 88 - 90°),
- $\beta - C_6Cl_8$, Schmp. 72°,
- $\gamma - C_6Cl_8$, Schmp. 183°,
- $\delta - C_6Cl_8$, Schmp. 93°,
- $\epsilon - C_6Cl_8$, Schmp. 45°,
- $\zeta - C_6Cl_8$, Schmp. 94°.

$\alpha -$ und $\beta - C_6Cl_8$ wurden erstmals von ROEDIG synthetisiert (2). Die übrigen Isomeren waren zum Teil schon früher von PRINS aufgefunden und chemisch bearbeitet worden und zwar $\gamma - C_6Cl_8$ (3,4), $\delta - C_6Cl_8$ (3,5), $\epsilon - C_6Cl_8$ (6) und $\zeta - C_6Cl_8$ (7). Nachdem die chemischen Befunde für einige dieser Verbindungen eine Fünfringstruktur wahrscheinlich gemacht hatten, versuchten van BREDERODE, GERDING und PRINS (8) 1946 mit Hilfe von Ramanspektren, dem



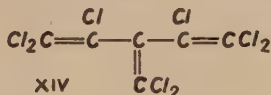
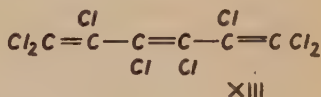
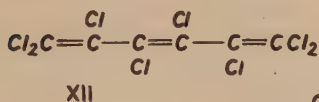
γ -, δ - und ϵ - C_6Cl_8 je eine der Strukturen I-V zuzuordnen. Sie gaben für ϵ - C_6Cl_8 Struktur I, für δ - C_6Cl_8 V und für γ - C_6Cl_8 II, III oder IV an. Die späteren chemischen Befunde von ROEDIG und Mitarbeitern waren jedoch mit dieser Zuordnung nicht vereinbar. Nach ihren Ergebnissen war für das γ - Isomere Struktur V am wahrscheinlichsten (2), die Fünfringstruktur dieser Verbindung konnten sie durch Abbaureaktionen sichern. Für das δ - Isomere wurde eine Fünfringstruktur ausgeschlossen und durch Abbau mit rauchender Salpetersäure ein Vierring nachgewiesen (4, 1). Es kommen folgende Vierringe in Betracht:



Struktur VIII enthält einen Cyclobutadien-Ring, der aufgrund chemischer Erfahrung instabil ist. Eine trans-Stellung der exozyklischen Gruppen wie in Struktur XI ist nach den chemischen Befunden äußerst unwahrscheinlich (9). Diese beiden Strukturen werden jedoch in der vorliegenden Arbeit als mögliche Molekülstrukturen diskutiert.

Für ϵ - C_6Cl_8 wurde von ROEDIG und Mitarbeitern (9) wiederum im Gegensatz zu van BREDERODE, GERDING und PRIN (8) eine offenkettige Struktur vermutet (XII-XIV). Auch eine Vierringstruktur konnte nicht mit Sicherheit ausge-

geschlossen werden. α - und β - C_6Cl_8 schließlich erkannten dieselben Autoren (10, 11) als stereoisomere Perchlorhexatriene (XII, XIII), jedoch blieb ungeklärt, welchem die cis- und welchem die trans- Form zukommt.

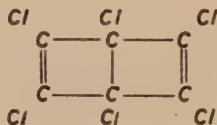


Dem γ - C_6Cl_8 hatte PRINS (7) Struktur II zugeordnet, während BISCHOFF (9) zwar auch eine Fünfringstruktur fand, jedoch I für wahrscheinlicher hielt.

Für α - C_6Cl_6 (Schmp. 148°C), ein Dechlorierungsprodukt von δ - C_6Cl_8 , kommen auf Grund der chemischen Befunde nur die Vierringstrukturen XV und XVI in Betracht (1, 9):



XV



XVI

Auf Grund der nicht eindeutigen bzw. sich widersprechenden Ergebnisse erschien es angebracht, die Raman-spektren von γ -, δ - und ϵ - C_6Cl_8 nochmals mit einer leistungsfähigen, photoelektrisch registrierenden Apparatur aufzunehmen (van BREDERODE, GERDING und PRINS haben die Spektren photographiert) und außerdem α -, β - und γ - C_6Cl_8 sowie das α - C_6Cl_6 zu untersuchen und zur Ergänzung der Ramanspektren auch die IR- und UV- Absorp-

tionsspektren der Substanzen heranzuziehen.⁺⁾ Die Raman-spektren geeigneter Vergleichssubstanzen sollten ebenfalls aufgenommen werden.

⁺⁾ Die in dieser Arbeit ermittelten Molekülstrukturen wurden in (12) mitgeteilt.

II. Diskussion der Symmetrieeigenschaften der Molekülstrukturen.

Im folgenden werden die Symmetrieeigenschaften der zur Diskussion stehenden Molekülstrukturen untersucht. Für jede einzelne der zur Auswahl gestellten Strukturen wird zunächst die Punktgruppe bestimmt. Dann wird die Anzahl der in den einzelnen Wellenzahlbereichen möglichen Molekülschwingungen der verschiedenen Symmetrierassen berechnet. Besonders beachtet werden dabei die im Raman-spektrum meist am intensivsten zu erwartenden Valenz- und Ringschwingungen der Kohlenstoffatome. Die für die Valenzschwingung der Kohlenstoffdoppelbindung charakteristischen Wellenzahlen liegen zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} . Für die Kohlenstoffeinfachbindung liegen diese Wellenzahlen zwischen 800 und 1250 cm^{-1} . Unter 800 cm^{-1} sind Valenzschwingungen der Chloratome und alle nicht ebenen Deformationsschwingungen der Kohlenstoffgerüste zu erwarten (13, 14, 15).

Für die Diskussion der Symmetrieeigenschaften wird die Nomenklatur von HERZBERG (16) gewählt. Man könnte die Strukturen auch mit Hilfe der Gruppeneigenschaften der Symmetrieoperationen diskutieren, wie dies beispielsweise von BRANDMÜLLER und MOSER (13) oder von WILSON, DECIUS and CROSS (17) gezeigt wird. In der vorliegenden Arbeit erwies sich jedoch die Abzählmethode von HERZBERG als bequemer und anschaulicher.

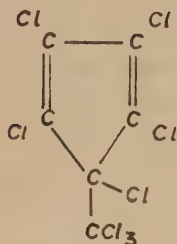
Die Berechnung der Anzahl der zu den einzelnen Schwingungsrassen gehörenden Normalschwingungen wird nur an einigen Strukturen genau gezeigt, bei den anderen erfolgt sie in analoger Weise.

Die Bezeichnung der Koordinatenachsen erfolgt in der in der Literatur meistens angewandten Weise, nämlich, bei im wesentlichen ebenen Molekülen die x- Achse in die Molekülebene und die z- Achse in die Richtung der höchst-

zähligen Symmetrieachse zu legen.⁺⁾

1. Fünfringstrukturen.

Struktur I:



Die Ringebene ist in diesem Fall keine Symmetrieebene, da wegen der tetraederförmigen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen die CCl_3 -Gruppe und ein Chloratom nicht in dieser Ebene liegen. Dagegen ist die zum Ring senkrechte Ebene durch die C-Atome der C- CCl_3 -Konfiguration eine Symmetrieebene.

(Dies gilt in Strenge nur, wenn die Chloratome symmetrisch zu dieser Ebene angeordnet sind. Der Einfluß einer möglichen unsymmetrischen Anordnung auf das Spektrum des Restmoleküls kann jedoch mit Sicherheit vernachlässigt werden.) Da kein weiteres Symmetrieelement vorhanden ist, gehört Struktur I zur Punktgruppe C_s . Die Anzahl der zur Symmetrieebene symmetrischen Schwingungen (Rasse A') errechnet man folgendermaßen:

Die m_0 auf der Ebene liegenden als punktförmig betrachteten Atome können sich bei symmetrischen Schwingungen nur in dieser Ebene bewegen, besitzen also jeweils zwei Freiheitsgrade der Bewegung; die m nicht auf der Ebene liegenden "Punktsorten" besitzen je drei Freiheitsgrade. (Eine Punktsorte ist nach PLACZEK (18) die Gesamtheit aller (Punkt-)Atome, die durch die beim jeweiligen Molekül möglichen Symmetrieoperationen ineinander überführbar sind.) Das bedeutet, daß es insgesamt $3m + 2m_0$

^{+) In (49) werden andere Bezeichnungen empfohlen.}

Möglichkeiten von zur Symmetrieebene symmetrischen Bewegungen gibt, die nicht durch Superposition von anderen zu erhalten sind (Normalschwingungen). Abzuziehen sind jedoch noch zwei Freiheitsgrade der Translation des gesamten Moleküls parallel zur Symmetrieebene und ein Freiheitsgrad der Rotation um eine Achse senkrecht zu ihr.

Da bei Struktur I $m = 5$ und $m_o = 4$ ist, erhält man für die Anzahl N_A , der zur vorhandenen Symmetrieebene symmetrischen Schwingungen

$$N_A = 3m + 2m_o - 3 = 20.$$

Sollen die Atome antisymmetrisch zur Symmetrieebene schwingen (Rasse A''), so können sich die in der Ebene liegenden Atome nur auf einer Senkrechten zu ihr bewegen. Abzuziehen sind hier als uneigentliche Schwingungen die Translationen des Moleküls senkrecht zur Ebene und zwei Freiheitsgrade der Rotation. Also ergibt sich die Anzahl der zur Symmetrieebene antisymmetrischen Schwingungen zu:

$$N_{A''} = 3m + m_o - 3 = 16.$$

Insgesamt erhält man also 36 Normalschwingungen, was sich auch unmittelbar errechnen läßt, wenn man jedem der 14 Atome des Moleküls drei Freiheitsgrade zuordnet und sechs Freiheitsgrade für Translation und Rotation des gesamten Moleküls abzieht.

Da eine Schwingung der Rasse A' im Ramanspektrum als p o l a r i s i e r t e Linie und eine solche der Rasse A'' als d e p o l a r i s i e r t e Linie erscheint, enthält das vollständige Ramanspektrum (darunter sei hier wie im folgenden die Gesamtheit der Grundschnwingungen verstanden; Ober- und Kombinationstöne sind nicht mitgezählt) des Moleküls I 20 polarisierte und 16 depo-

larisierte Linien.

Im besonderen interessieren nun die Schwingungen der fünf C-Atome des Rings. Dazu betrachtet man das Ringgerüst gesondert. Dieses besitzt eine zweite Symmetrie-



trieebene, nämlich die Ebene des Rings (σ_{xz}). Die Schnittgerade der beiden Ebenen (z-Richtung) ist eine zweizählige Drehachse. Das bedeutet, daß das Ringgerüst zur Punktgruppe C_{2v} gehört. Sollen sich die Punkte symmetrisch zu allen Symmetrieelementen bewegen (totalsymmetrisch; Rasse A_1), so besitzen die

in einer der Ebenen σ_{xz} bzw. σ_{yz} liegenden m_{xz} bzw. m_{yz} Punktsorten je zwei Freiheitsgrade, weil sie sich nur jeweils in der Symmetrieebene bewegen können, in der sie liegen. Die auf der Drehachse liegenden m_0 Punkte haben nur einen Freiheitsgrad: die z-Richtung. Die auf keinem Symmetrieelement liegenden m Punktsorten haben drei Freiheitsgrade. Berücksichtigt man, daß die Translation in z-Richtung abgezogen werden muß, so ergibt sich die Anzahl der totalsymmetrischen Schwingungen zu:

$$N_{A_1} = 3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1.$$

Bei zur Drehachse symmetrischen und zu den Symmetrieebenen antisymmetrischen Schwingungen (Rasse A_2) besitzen die Punktsorten auf der Achse keinen, die auf den Symmetrieebenen nur jeweils einen Freiheitsgrad (senkrecht zur Ebene); abgezogen werden muß die Rotation um die Drehachse:

$$N_{A_2} = 3m + m_{xz} + m_{yz} - 1.$$

Bei den zu σ_{xz} symmetrischen und zu σ_{yz} und zur Achse antisymmetrischen Schwingungen (Rasse B_1) kommen den Punktsorten auf σ_{xz} je zwei Freiheitsgrade (Bewegung in σ_{xz}), den Punktsorten auf σ_{yz} ebenso wie den Punkten auf der Drehachse je ein Freiheitsgrad (senkrecht zu σ_{yz}) zu. Abzuziehen sind die Translation senkrecht zu σ_{yz} und die Rotation um eine Achse senkrecht zu σ_{xz} :

$$N_{B_1} = 3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2.$$

Analog ist für die zu σ_{xz} und zur Achse antisymmetrischen und zu σ_{yz} symmetrischen Schwingungen (Rasse B_2):

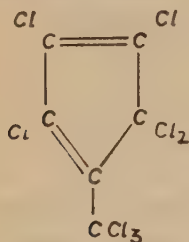
$$N_{B_2} = 3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2.$$

In obigem Ringgerüst interessieren nun die Kohlenstoff - Valenzschwingungen, also ebene in σ_{xz} stattfindende Schwingungen (Rassen A_1 und B_1). Da mit $m_{xz} = 2$, $m_0 = 1$ und $m_{yz} = m = 0$ $N_{A_1} = 4$ und $N_{B_1} = 3$ werden, sind also in bezug auf die Symmetrieebene des gesamten Moleküls vier symmetrische und drei antisymmetrische Normalschwingungen der Ringatome in der Ringebene möglich. Von Bedeutung ist, daß von zwei Schwingungen ^{*)}, die im wesentlichen gegen die Bindungskräfte der Kohlenstoffdoppelbindung erfolgen, eine symmetrisch und eine antisymmetrisch zur Symmetrieebene ist. Das heißt, daß im Raman-

^{*)} Es gilt als allgemeine Regel, daß bei einem Molekül soviele Valenzschwingungen auftreten, wie Valenzen vorhanden sind. Struktur I enthält zwei Doppelbindungen, also sind zwei Schwingungen im (C = C)-Bereich zu erwarten.

spektrum eines Moleküls der Struktur I von zwei starken Linien bei 1600 cm^{-1} eine polarisiert, die andere depolarisiert erscheinen würde. Die restlichen 3 symmetrischen und 2 antisymmetrischen ebenen Ringschwingungen sind zwischen 800 und 1250 cm^{-1} zu erwarten (in Analogie zum Spektrum des Hexachlorcyclopentadiens, s.S. 53). Im gleichen Bereich müßte auch eine polarisierte Linie liegen, die der Schwingung der exocyclischen (C-C)-Valenz zuzuordnen ist.

Struktur II:

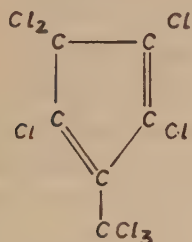


Die einzige Symmetrieebene ist hier die Ringebene. Kein weiteres Symmetrieelement ist vorhanden. Damit gehört auch II zur Punktgruppe C_s . Mit $m_0 = 10$ und $m = 2$ errechnet man $N_{A'} = 23$ und $N_{A''} = 13$. Also liefert ein Molekül dieser Struktur insgesamt 23 polarisierte und 13 depolarisierte Linien

im Ramanspektrum. Da alle Kohlenstoffatome in der Symmetrieebene liegen, sind keine antisymmetrischen Schwingungen möglich, bei denen eine (C-C) - oder eine (C=C)-Bindung betätigt wird. Lediglich Valenzschwingungen der Chloratome und Deformationsschwingungen liefern depolarisierte Linien.

3 von den insgesamt 9 ebenen Schwingungen der C-Atome werden im wesentlichen gegen winkelerhaltende Kräfte erfolgen. (Zwei davon sind Ringschwingungen, die über 850 cm^{-1} zu erwarten sind, wogegen die ebene "rocking" - Schwingung der exocyclischen Gruppe bedeutend tiefer liegen sollte.)

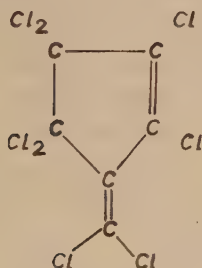
Struktur III:



Für diese Struktur gilt genau das gleiche wie für Struktur II. Durch die Verschiebung der Doppelbindung im Ring bleibt die Symmetrie ungeändert. Der Polarisationszustand der Ramanlinien ist deshalb der gleiche. Eventuelle Unterschiede in den zu erwartenden Wellenzahlwerten und

Intensitäten können nicht abgeschätzt werden. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen II und III mit Hilfe der Molekülschwingungsspektren kann deshalb als unmöglich bezeichnet werden.

Struktur IV:

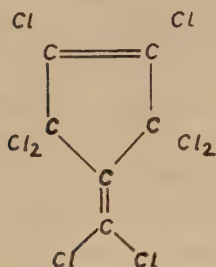


Gehört ebenso wie die beiden vorausgehenden Strukturen zur Punktgruppe C_s mit 23 zur Symmetrieebene symmetrischen und 13 zu ihr antisymmetrischen Schwingungen. Auch hier sind alle Linien mit Wellenzahlen über 900 cm^{-1} polarisiert zu erwarten. Allerdings liegen die Frequenzen

der beiden Doppelbindungsschwingungen merklich höher als bei den Strukturen II und III, da sich nur eine Doppelbindung innerhalb des Rings befindet, wodurch die Ringspannung geringer wird (s.S.63). Im Übrigen sollte das Ramanspektrum eines solchen Moleküls dem des Okta-chlorcyclopentens ähnlich sein (s.S.55), so daß diese Struktur aufgrund der Wellenzahlwerte von den Strukturen II und III unterscheidbar ist, obwohl die Anzahl der Linien und ihr Polarisationszustand in den einzelnen Be-

reichen der gleiche ist.

Struktur V:



Ein solches Molekül besitzt als einzige der Fünfringstrukturen zwei Symmetrieebenen, nämlich die Ringebene und die dazu senkrechte Ebene wie bei I, und gehört damit zur Punktgruppe C_{2v} . Da hier $m_o = 2$, $m_{xz} = 4$, $m_{yz} = 0$ und $m = 1$, erhält man:

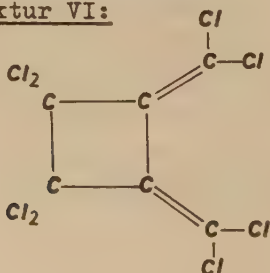
$$N_{A_1} = 12, N_{A_2} = 6,$$

$$N_{B_1} = 11, N_{B_2} = 7.$$

Das Spektrum eines Moleküls dieser Struktur besteht also aus 12 polarisierten und 24 depolarisierten Linien. Behandelt man hier das Ringgerüst der Kohlenstoffatome allein, so erhält man wieder wie bei I sieben ebene Ringschwingungen, von denen vier totalsymmetrisch sind. Da die exocyclische Doppelbindung in der Symmetrieachse liegt, kann die dazugehörige Valenzschwingung nur totalsymmetrisch erfolgen. Da auch die Schwingung gegen die Ringdoppelbindung nur totalsymmetrisch erfolgen kann, bedeutet dies, daß zwar im Gebiet zwischen 800 und 1250 cm^{-1} drei depolarisierte Linien neben drei polarisierten auftreten können, um 1600 cm^{-1} jedoch nur zwei polarisierte.

2. Vierringstrukturen.

Struktur VI:

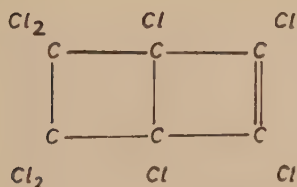


Es sind drei Symmetrieelemente vorhanden, nämlich die Ringebene, eine dazu senkrechte Ebene und deren Schnittgerade als zweizählige Drehachse. Damit gehört diese Struktur zur

Punktgruppe C_{2v} . Mit $m = 1$, $m_{xz} = 5$ und $m_{yz} = m_o = 0$ errechnet man, daß im vollständigen Ramanspektrum eines solchen Moleküls 12 polarisierte und 24 depolarisierte Linien zu erwarten sind. Betrachtet man die 4 C-Atome des Rings (C_{2v} -Symmetrie, da man nur je zwei C-Atome als einander gleichwertig betrachten darf), so erhält man an ebenen Ringschwingungen 3 der Rasse A_1 und 2 der Rasse B_1 . Von einer Scherenschwingung der Rasse B_1 , die praktisch nur gegen winkelerhaltende Kräfte erfolgt, kann nicht vorausgesagt werden, ob sie über oder unter 800 cm^{-1} liegt, so daß im (C-C)-Bereich neben 3 polarisierten eine oder 2 depolarisierte Linien zu erwarten sind.

Die beiden exocyclischen Kohlenstoffatome des Moleküls können längs der Doppelbindungen sowohl totalsymmetrisch als auch antisymmetrisch zu der zur Ringebene senkrechten Ebene schwingen, bewirken also im Spektrum das Auftreten einer polarisierten und einer depolarisierten Linie um 1600 cm^{-1} . Die Wellenzahlen der "wagging"- und "rocking"-Schwingungen dieser beiden C-Atome sind unter 800 cm^{-1} zu erwarten.

Struktur VII:



Wegen der Tetraederanordnung der Kohlenstoffvalenzen liegen die C-Atome nicht in einer Ebene. Die Ebene des Cyclobutenrings ist gegen die des Cyclobutanrings geneigt. Einziges Symmetrieelement ist die auf diesen beiden Ebenen senkrecht ste-

hende Ebene (Punktgruppe C_s). Insgesamt sind hier 18 Linien polarisiert und 18 depolarisiert zu erwarten.

Insbesondere interessieren die Gerüstschwingungen, die in der Fläche liegen, die durch die Ringebenen aufge-

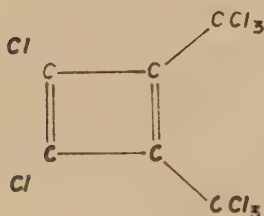
spannt wird, weil nur diesen allein Ramanlinien im Bereich über 800 cm^{-1} entsprechen. Sowohl bei symmetrischen als auch bei antisymmetrischen Schwingungen dieser Art kommen den m' außerhalb der Symmetrieebene liegenden Punktsorten (bei VII ist $m' = 3$) je zwei Freiheitsgrade der Bewegung zu. Die auf der Symmetrieebene liegenden m'_0 Atome (bei VII ist $m'_0 = 0$) besitzen bei Schwingungen beider Rassen je einen Freiheitsgrad. Von der Anzahl der symmetrischen Bewegungen muß eine Translation (parallel zur Symmetrieebene) abgezogen werden, von der Anzahl der antisymmetrischen Bewegungen eine Translation (senkrecht zur Symmetrieebene) und eine Rotation. Somit erhält man:

$$N_{\text{sym.}} = 2m' + m'_0 - 1 = 5$$

$$N_{\text{antis.}} = 2m' + m'_0 - 2 = 4.$$

Von den so errechneten 4 depolarisierten Linien liegen jedoch möglicherweise ein oder zwei im Wellenzahlbereich $\nu < 800\text{ cm}^{-1}$, weil sie auf Schwingungen zurückzuführen sind, die im wesentlichen gegen winkelerhaltende Kräfte erfolgen. Von den 5 polarisierten Linien entfällt eine auf den (C=C)- Bereich.

Struktur VIII:

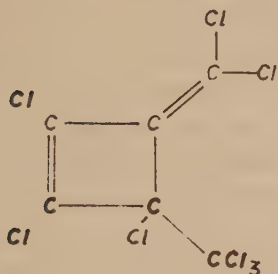


Da diese Struktur das Ringgerüst des Cyclobutadiens enthält, ist sie chemisch äußerst unwahrscheinlich. Vollständigkeitshalber wird sie jedoch kurz diskutiert. Sie besitzt zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen und gehört damit zur Punkt-

gruppe C_{2v} . Schwingungen, die die Doppelbindungen beanspruchen, verursachen auch hier keine depolarisierten

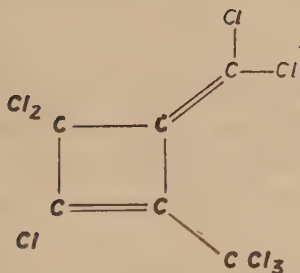
Linien, sie können nur totalsymmetrisch erfolgen. Zwei polarisierte Linien im ($C = C$)- Bereich werden bei einem solchen Molekül auftreten. Im ($C-C$) - Bereich dagegen sind 3 antisymmetrische Schwingungen neben 2 totalsymmetrischen möglich. (Je eine davon entfällt auf die Valenzschwingungen der exocyclischen Gruppen.)

Struktur IX:



In dieser Struktur ist kein Symmetrieelement vorhanden, von der Identität abgesehen. Das Ramanspektrum eines solchen Moleküls besteht also nur aus polarisierten Linien. Von diesen liegen 2 bei 1600 cm^{-1} , 5 im Bereich der Einfachbindung.

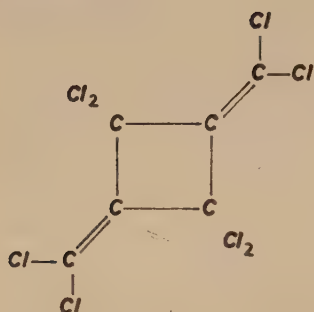
Struktur X:



Einzigste Symmetrieebene ist die Ebene der C - Atome, vorausgesetzt, daß die Cl -Atome der $C Cl_3$ -Gruppe symmetrisch zu dieser Ebene liegen. Da sonst kein Symmetrieelement vorhanden ist, gehört diese Struktur zur Punktgruppe C_s . Da alle Kohlenstoffvalenz-

schwingungen in der Symmetrieebene erfolgen, sind keine antisymmetrischen Schwingungen mit Wellenzahlen über 850 cm^{-1} möglich. Nur unterhalb 850 cm^{-1} sind mehrere depolarisierte Linien zu erwarten. Insgesamt sind 14 depolarisierte neben 22 polarisierten Linien möglich.

Struktur XI:



Obwohl diese Struktur nach den chemischen Befunden von ROEDIG u.M. (19) unwahrscheinlich ist, sei sie hier diskutiert.

Mit einem Inversionszentrum, drei zweizähligen Drehachsen und drei aufeinander senkrechten Symmetrieebene

gehört sie zur Punktgruppe D_{2h} . Wegen des Alternativverbots erscheinen im Ramanspektrum nur Schwingungen, die symmetrisch zum Inversionszentrum erfolgen. Im IR-Spektrum erscheinen nur dazu antisymmetrische Schwingungen.

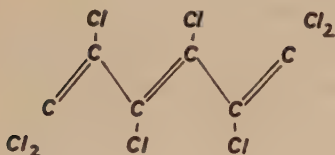
Im folgenden interessieren deshalb nur die ramanaktiven Symmetrierassen A_g , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} . Bei der zu diskutierenden Struktur sind dies insgesamt 18 Schwingungen, von denen 7 zur Rasse A_g der totalsymmetrischen gehören und damit ebensoviele polarisierte Linien im Spektrum verursachen; die restlichen 11 sind depolarisiert zu erwarten.

Betrachtet man hier die 4 C-Atome des Rings allein, so ermittelt man an ebenen Schwingungen 2 der Rasse A_g (Pulsations- und Scherenschwingung) und eine der Rasse B_{1g} . Von den beiden Valenzschwingungen gegen die Kohlenstoffdoppelbindung ist nur die totalsymmetrische ramanaktiv.

Im Ramanspektrum eines solchen Moleküls treten also neben einer polarisierten Linie um 1600 cm^{-1} eine depolarisierte und ein oder (mit der Scherenschwingung) zwei polarisierte Linien im (C-C)-Bereich auf.

3. Kettenstrukturen:

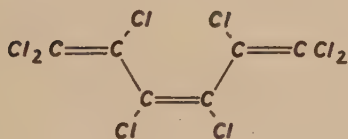
Struktur XII:



Als einziges Symmetrieelement ist hier ein Inversionszentrum vorhanden (Punktgruppe C_i), da wegen sterischer Behinderung der Cl-Atome die endständigen Doppelbindungen aus der ebene Anordnung herausgedreht sind.

18 Schwingungen sind symmetrisch zum Inversionszentrum, 18 sind dazu antisymmetrisch (Raman - inaktiv). Nur polarisierte Linien sind im Spektrum beobachtbar, zwei von ihnen sind Valenzschwingungen der Doppelbindungen. Eine liegt im (C-C)- Bereich. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch Knickschwingungen dieser Kette in den Bereich über 800 cm^{-1} fallen.

Struktur XIII:



Auch bei der cis - Kette sind die endständigen Doppelbindungen aus der ebenen Anordnung herausgedreht. Mit einer zweizähligen Drehachse als einzigem Symmetrieelement gehört diese Struktur zur Punktgruppe C_2 . Bei zur Achse

symmetrischen Schwingungen besitzen die auf dieser liegenden Atome einen Freiheitsgrad der Bewegung (längs der Achse), die m Punktorten außerhalb der Achse drei. Abzuziehen sind die Rotation des gesamten Moleküls um die Symmetrieachse und die Translation längs dieser. Also beträgt die Anzahl der totalsymmetrischen Schwingungen (Rasse A):

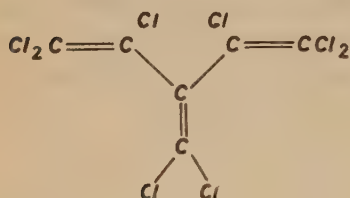
$$N_A = 3m + m_O - 2$$

Analog ergibt sich die Anzahl der antisymmetrischen Schwingungen (Rasse B):

$$N_B = 3m + 2m_0 - 4 .$$

Damit errechnet man für ein Molekül der Struktur XIII 19 polarisierte und 17 depolarisierte Linien. Von den charakteristischen Valenzschwingungen sind zwei $\nu(C=C)$ und eine $\nu(C-C)$ als polarisierte und eine $\nu(C=C)$ sowie eine $\nu(C-C)$ als depolarisierte Linien zu erwarten.

Struktur XIV:



Auch diese verzweigte Kette gehört zur Punktgruppe C_2 . Unter den insgesamt 18 zur Drehachse symmetrischen und ebenso vielen antisymmetrischen Schwingungen befinden sich zwei symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung der Doppelbindungen

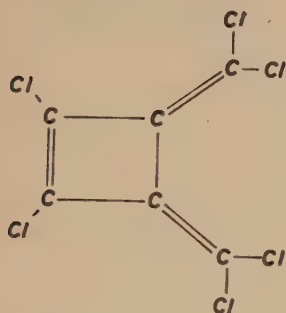
sowie eine symmetrische und eine antisymmetrische Schwingung der Einfachbindungen.

Im Gegensatz zu XIII sind alle Doppelbindungen endständig; das bedeutet, daß sich die Frequenzen ihrer symmetrischen Schwingungen weniger unterscheiden als bei XIII.

Bei jeder der Kettenstrukturen XII bis XIV ist jeweils eine stereoisomere Form möglich. Diese sind S. 73 diskutiert.

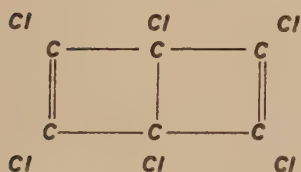
4. Strukturen für $\alpha - C_6Cl_6$.

Struktur XV:



Es gelten hier die gleichen Überlegungen wie bei Struktur VI. Lediglich tritt an die Stelle einer symmetrischen Ringschwingung im (C-C)- Bereich eine Ringschwingung im (C=C)- Bereich. Von den insgesamt 11 symmetrischen Schwingungen entfallen 5, von den 19 antisymmetrischen 4 auf ebene Gerüstschwingungen, von denen 2 bzw. eine im (C=C)- Bereich liegen. Eine symmetrische und eine antisymmetrische "rocking" - Schwingung der exocyclischen C- Atome sind unter 800 cm^{-1} zu erwarten.

Struktur XVI:



Wegen der Tetraederanordnung der Kohlenstoffvalenzen bilden die C- Atome keine Ebene. Trotzdem verbleiben noch zwei Symmetrieebenen und eine zweizählige Drehachse als Symmetrieelemente (Punktgruppe C_{2v}). 9 von den insgesamt 30 Schwingungen sind totalsymmetrisch, von den 12 Gerüstschwingungen sind es 4. Insbesondere interessieren nun wieder die in den beiden gegeneinander geneigten Vierringen liegenden Gerüstschwingungen. Eine analoge Überlegung wie zu Struktur VII ergibt 3 totalsymmetrische und 6 antisymmetrische Schwingungen dieser Art, von denen je eine im (C=C) - Wellenzahlbereich liegt. Es ist also bei einem Molekül dieser Struktur ebenso wie bei einem der Struktur XV eine depolarisierte Linie um 1600 cm^{-1}

zu erwarten, jedoch nur eine polarisierte (gegenüber 2 bei XV). Zwischen 850 und 1300 cm^{-1} sind neben 2 polarisierten Linien maximal 5 depolarisierte Linien zu erwarten.

III. Aufnahme der Spektren.

1. Apparatives.

a) Spektralapparat.

Als Spektrograph zur Aufnahme der Ramanspektren diente der GH - Universal - Spektrograph der Fa. Steinheil Söhne, München. Es wurde die Ausrüstung mit dem sog. "langen Arm" mit einer Kamerabrennweite von 1600 mm und einer Kollimatorbrennweite von 640 mm benutzt.

Ein luftgekühlter Quecksilber - Niederdruck - Brenner vom Typ "Toronto" mit wassergekühlten Elektroden wurde als Lichtquelle verwendet.

Als Erregerlinie wurde ausschließlich die e- Linie des Hg - Spektrums bei $4358 \text{ \AA}$ benützt, wobei eine umgepumpte Kaliumnitritlösung als Filterflüssigkeit und gleichzeitig zur Kühlung der Probensubstanz diente.

Um den Einfluß von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle auszuschalten, wurde die von BOCK konstruierte und von SCHRÖTTER (20) beschriebene Verhältnisschaltung verwendet, wobei der Quotient von Streulicht und Erregerlicht direkt registriert wird.

Zur Bestimmung der integrierten Intensitäten der Ramanlinien stand eine elektronische Integrationseinrichtung zur Verfügung, mit der die Integralkurve der Ramanspektren synchron mitgeschrieben werden konnte.

b) Registrierbedingungen.

Die Spektren wurden meist bei einer spektralen Austrittsspaltbreite von etwa $3,5 \text{ cm}^{-1}$ registriert, nur bei speziellen Auflösungsfragen wurde sie soweit, wie intensitätsmäßig tragbar war, verringert (bis auf $0,8 \text{ cm}^{-1}$). Für die Suche von sehr schwachen Linien wurde der Spalt entsprechend weiter geöffnet (bis auf etwa 12 cm^{-1}).

Bei gleicher spektraler Breite von Ein- und Austrittsspalt wurde die Zeitkonstante T der elektronischen

Registrierung so gewählt, daß

$$\frac{1}{4} < \frac{v \cdot T}{B} < \frac{1}{2}$$

(wobei v die Geschwindigkeit des Multiplierschlittens und B die Spaltbreite bedeuten), weil nach SCHUBERT (21) in diesem Bereich die Linienverzeichnung am geringsten und die Auflösung am größten ist. Die gewählten Registriergeschwindigkeiten v bewegten sich ungefähr zwischen 3 und 100 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

Der Meßmultiplier (Type EMI 6094) wurde (ohne Hilfspannung) mit einer Dynodengesamtspannung von 1500 bis 1600 Volt betrieben.

c) Photographische Aufnahme

Um eventuell noch einige schwächere Linien zu finden und insbesondere zur Erleichterung der Frequenzbestimmung wurden mit der sog. Normalausstattung des GH - Spektrographen (Kollimatorbrennweite 640 mm, Kamerabrennweite 650 mm) photographische Aufnahmen gemacht. Als Photoplatten wurden dabei vor allem "Guilleaume" - Platten und Ramanplatten der Fa. AGFA, (Wolfen,) ("orthochromatisch") benutzt. Die Belichtungszeiten betrugen bis zu 9 Stunden. Zur Frequenzzeichnung wurde auf jedes Ramanpektrum sofort (bei ungeänderten optischen Bedingungen) mit verminderter Spalthöhe das Eisenspektrum exponiert, indem über ein Umlenkprisma das Licht eines seitlich angebrachten Eisenbogens in den Spektrographen geleitet wurde, ohne daß eine Entfernung der Ramanlampe notwendig war.

Belichtungszeiten über 9 Stunden waren vor allem wegen der Temperaturschwankungen im Laborraum nicht sinnvoll. Da die Messungen in der Hauptsache im Winter durchgeführt wurden, war es praktisch nicht möglich in dem offenbeheizten Raum über längere Zeit hinreichende Temperaturkonstanz zu gewährleisten. (Nach Angaben der Fa. Steinheil bedeutet eine Temperaturänderung der

drei Glasprismen um 1°C eine Verschiebung der Linien um $1-2\text{ cm}^{-1}$; dies bewirkt bei einigen Graden Temperaturunterschied eine merkliche Beeinträchtigung der Linienschärfe; breite, schwache Linien verschwimmen völlig im kontinuierlichen Untergrund.) Da es bei den Spektren weniger auf Vollständigkeit der Linien als vielmehr auf genaue Ausmessung der stärkeren Linien ankam, wurde auch darauf verzichtet, die für die photographische Aufnahme lichtstärkste Optik (Kamerabrennweite 195 mm , Kollimatorbrennweite 240 mm) zu benutzen; dies hätte neben der Umjustierung des Spektrographen auch erhebliche Umbauten des auf verankerten Schienen vor dem Eingangsspalt gelagerten Lampengestells verlangt (s.(22)). (Im Gegensatz zur photographischen Aufnahme ist bei der lichtelektrischen Registrierung mit einem Multiplier nicht die Bestrahlungsstärke des Streulichts in der Brennebene für die beobachtete Intensität ausschlaggebend, sondern die gesamte Strahlungsleistung, die durch den Austrittsspalt hindurchgeht.)

d) Zubereitung der Substanzen.

Alle Substanzen, vom flüssigen $\alpha - \text{C}_6\text{Cl}_8$ und den ebenfalls flüssigen Vergleichssubstanzen Hexachlorcyclopentadien und Hexachlorbutadien abgesehen, wurden in Tetrachlorkohlenstofflösung (pro analysi) untersucht. Soweit genügend Substanz vorhanden war, wurden gesättigte Lösungen hergestellt. Einige Lösungen enthielten merkliche Verunreinigungen, die einen starken kontinuierlichen Untergrund durch nichtmolekulares Streulicht verursachten. Diese Lösungen wurden mit Membranfiltern gereinigt. Für die Messung wurden die Lösungen in Ramanküvetten von etwa 20 ccm ausgeleuchtetem Volumen gegeben.

2. Wellenzahlbestimmung.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Spektrenauswerterers der Fa. Steinheil stark vergrößert unmittelbar auf die Spektrentafeln des Eisenbogens von GATTERER und JUNKES (23) projiziert. Zur Frequenzbestimmung der Ramanlinien wurde dann zwischen den Eisenlinien linear interpoliert. Der mittlere Fehler der angegebenen Wellenzahlen beträgt etwa 3 cm^{-1} .

Die photoelektrische Frequenzbestimmung hat den Nachteil, daß sich mit der Prismtemperatur und der Zeitkonstante der Elektronik die Dispersionskurve verschiebt. Um einigermaßen genaue Wellenzahlangaben zu erhalten, muß deshalb vor und nach jeder Ramanlinie eine Linie eines Vergleichsspektrums (z.B. Eisen oder Neon) unter gleichen Bedingungen registriert werden, was sehr zeitraubend ist. Aus diesem Grunde wurden bei dieser Arbeit nur die Wellenzahlen solcher Linien photoelektrisch bestimmt, die in der Flanke einer anderen Linie liegen, oder die erst mittels einer graphischen Entzerrung aus einem Linienkomplex gewonnen wurden.

3. Bestimmung des Streukoeffizienten.

Eine brauchbare Aussage über die Intensität einer Ramanlinie muß eine Aussage über die Streufähigkeit eines einzelnen Moleküls für die jeweilige Schwingung enthalten. Diese Streufähigkeit ist proportional zur Größe $45 a^2 + 7 \gamma^2$, wobei γ^2 die Anisotropie des Tensors der Ableitung der Polarisierbarkeit des Moleküls nach der betreffenden Normalkoordinate und a die Spur dieses Tensors bedeuten (18).

Die registrierte Linienintensität wird jedoch von vielen äußeren Einflüssen beeinträchtigt, die nicht zur oben definierten Streufähigkeit proportional sind:

- a) Intensität der Erregerlinie,
- b) Streurohr und Probe (Art und Justierung des Streurohrs, Anzahl der streuenden Moleküle, Brechungsindex von Rohr und Probe, Temperatur und Absorption der Probe),
- c) lichtverteilende Einflüsse (Breite der Erregerlinie, Winkel- und Lineardispersion, Beugung an den Lichtbegrenzungen),
- d) apparative Einflüsse (Ausleuchtung, Spalt, Kollimatorlichtstärke),
- e) spektrale Empfindlichkeit von Spektrograph und Multiplier,
- f) beobachteter Depolarisationsgrad einer Linie, deren Wellenzahl und Entartungsgrad und schließlich
- g) das ν^4 - Gesetz für die Streuintensität.

Durch die Definition einer absoluten integrierten Intensität

$$I^* = \int_0^{\infty} i(\nu) d\nu$$

anstatt einer Maximumsintensität werden die lichtverteilenden Einflüsse c) eliminiert.

Die Einführung einer "relativen integrierten Intensität"

$$I = \frac{\int_0^{\infty} i(\nu) d\nu}{I_s^*},$$

wobei I_s^* die unter völlig gleichen Bedingungen registrierte Intensität einer Standardlinie ist, schaltet alle Einflüsse aus, die sich auf beide Linien proportional auswirken (a) und d)).

Werden Standard- und Probensubstanzen in getrennten Streurohren untersucht ("äußerer Standard"), so sind nach REA (24) Korrekturen für die Brechungsindices von Streurohr und Substanz nötig. Zur Eichung der Streu-

rohre muß eine Vergleichsmessung an einer bestimmten Linie durchgeführt werden. Außerdem muß die Temperatur von Standard- und Probensubstanz gleich sein, da die Temperaturabhängigkeit der Intensität theoretisch noch nicht ganz geklärt ist (13).

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch ausschließlich die Methode des "inneren Standards" angewendet, bei der Proben- und Standardsubstanz in einer Mischung untersucht werden. Bei den in der Standardsubstanz (Tetrachlorkohlenstoff) unlöslichen Proben wurde zum Intensitätsangleich ein Gemisch aus dem gewählten Lösungsmittel und CCl_4 herangezogen. Somit entfallen alle oben aufgeführten Korrekturen, die bei Anwendung des "äußeren Standards" nötig sind.

Nicht berücksichtigt ist jedoch die Absorptionskorrektur nach BEHRINGER (25), wozu die Absorptionsspektren notwendig sind. Bei farblosen Proben kann diese Korrektur vernachlässigt werden.

Auch die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit muß noch berücksichtigt^{ist} werden (e)). Ist $\epsilon(\nu_p)$ die spektrale Empfindlichkeit für eine Ramanlinie der Wellenzahl ν_p , $\epsilon(\nu_s)$ die an der Stelle der Standardlinie, so muß I mit dem Faktor $\epsilon(\nu_s)/\epsilon(\nu_p)$ korrigiert werden.

Da die Streufähigkeit bezogen auf ein einzelnes Molekül interessiert, muß noch die Konzentration von Standard- und Probensubstanz berücksichtigt werden.

Als rein rechnerische Korrekturen sind der Boltzmann-Faktor, die Schwingungsfrequenzen ν_p und ν_s und das ν^4 -Gesetz für die Streulichtintensität zu beachten.

Ist als Symmetrieelement des Moleküls eine drei- oder höherzählige Drehachse vorhanden, so ist auch der Entartungsgrad der Linien zu berücksichtigen, wozu allerdings eine eindeutige Schwingungszuordnung notwendig ist.

Die Korrektur für den Depolarisationsgrad kann man umgehen, wenn man mit senkrecht zur Streurohrachse polarisiertem Licht anregt (siehe BRANDMÜLLER und MOSER (13)). Sämtliche Korrekturen lassen sich nach BERNSTEIN und ALLEN (26) in folgender Formel zusammenfassen:

$$S = \frac{g_S \cdot (I_{\perp \text{ beob.}})_P \cdot (R_{\text{opt.}})_P \cdot (R_i)_P \cdot \epsilon(\nu_S) \cdot M_P \cdot d_S \cdot A_P}{g_P \cdot (I_{\perp \text{ beob.}})_S \cdot (R_{\text{opt.}})_S \cdot (R_i)_S \cdot \epsilon(\nu_P) \cdot M_S \cdot d_P \cdot A_S} \cdot$$

$$\frac{\nu_P \cdot (\nu_0 - \nu_S)^4 \cdot (1 - \exp(-\frac{h \cdot c \cdot \nu_P}{K \cdot T}))}{\nu_S \cdot (\nu_0 - \nu_P)^4 \cdot (1 - \exp(-\frac{h \cdot c \cdot \nu_S}{K \cdot T}))}$$

Dabei ist $I_{\perp \text{ beob.}}$ die mit senkrecht zur Streurohrachse polarisierter Erregerstrahlung erhaltene integrierte Intensität der Ramanlinie, M das Molekulargewicht, d die Dichte, ν_0 die Wellenzahl der Erregerlinie, A der Korrekturfaktor für die Absorption, g der Entartungsgrad, T die Temperatur, R_{opt} und R_i die Korrekturfaktoren nach REA (24) für den sog. "optischen Effekt" bzw. "inneren - Feld-Effekt", die bei Anwendung des "inneren Standards" entfallen und K ist schließlich die Boltzmann-Konstante.

Der so erhaltene "relative korrigierte Streukoeffizient" ist nun tatsächlich ein Maß für die Streufähigkeit eines einzelnen Moleküls für die Schwingung der Wellenzahl ν_P :

$$S \equiv \frac{(45\alpha^2 + 7\gamma^2)_P}{(45\alpha^2 + 7\gamma^2)_S}$$

4. Bestimmung der Depolarisationsgrade.

Bestrahlt man eine Probe mit einem parallelen

Lichtbündel und beobachtet senkrecht zur Einfallsrichtung, so gibt das Verhältnis $I_{\parallel} / I_{\perp} = \rho_n$ den sog. Depolarisationsgrad der jeweiligen Ramanlinie an. Dabei bezeichnet $I_{\parallel}$ die Intensität des Streulichts, dessen elektrischer Vektor $\vec{E}$ parallel zur Richtung des einfallenden Erregerlichts, $I_{\perp}$ die Intensität, dessen $\vec{E}$ -Vektor senkrecht dazu (und senkrecht zur Beobachtungsrichtung) schwingt. Nach der Theorie beträgt dieser so definierte theoretische Depolarisationsgrad ρ_n für eine Ramanlinie, die auf eine zu irgend einem Symmetrieelement antisymmetrische Schwingung des Moleküls zurückzuführen ist, $6/7$; für totalsymmetrische Schwingungen ist ρ_n kleiner als $6/7$.

Mit der Verbreitung der lichtelektrischen Registrierung und des Torontobrenners hat sich die Methode von EDSALL und WILSON (27) zur Bestimmung der Depolarisationsgrade durchgesetzt. Hierbei wird als Erregerlicht senkrecht und parallel zur Streurohrachse polarisiertes Licht benutzt, und das jeweilige Streulicht wird in Richtung dieser Achse beobachtet. Um bei der durch die Wendelform des Torontobrenners gegebenen Versuchsanordnung parallel einfallendes Licht zu erhalten, muß das Rohr mit möglichst dicht stehenden geschwärzten Blenden senkrecht zur Streurohrachse umgeben werden. Außerdem muß auch der Öffnungswinkel des beobachteten Streulichtbündels so klein wie möglich gehalten werden. Dieses Vorgehen bedeutet eine empfindliche Einbuße an Intensität des Spektrums. Auch die Durchlässigkeit des Spektrographen ist für die beiden Polarisationsrichtungen in der Regel verschieden und muß bestimmt werden. Ferner verfälscht das unterschiedliche Reflexionsvermögen der Streurohrwand für die beiden Polarisationsrichtungen den Meßwert. Diese Verfälschung ist wegen des Einflusses von reflektiertem Erregerlicht auch durch eine Volumenabbildung nach NIELSEN (28) nicht ganz zu eliminieren.

Stattdessen läßt man obige Vorkehrungen unberücksichtigt und bestimmt den Depolarisationsgrad bei beliebig einfallendem Erregerlicht. Diesen so beobachteten Depolarisationsgrad kann man nun korrigieren:

Nach RANK und KAGARISE (29) besteht zwischen diesem und dem wahren Wert ein linearer Zusammenhang. Trägt man für einige Eichlinien (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform) die unter gleichen Bedingungen wie bei der Proben- substanz gemessenen Werte in Abhängigkeit von den aus der Literatur bekannten wahren Werten auf (die nach oben geschilderter Methode bestimmt wurden), so erhält man eine Gerade, mit der man sämtliche gemessenen Depolarisationsgrade korrigieren kann. Zu beachten ist jedoch, daß der maximale und damit auch der in der Theorie berücksichtigte mittlere Konvergenzwinkel auch von den Brechungsindices von Streurohr und Substanz abhängen. So mußte auch in vorliegender Arbeit für jede Lösung die Korrektur- gerade neu bestimmt werden.

5. Zur Ausführung der Depolarisationsgradmessung.

Wenn besonders genaue Messungen nötig waren, also bei L₁-nien mit hohem Depolarisationsgrad, wurden abwechselnd, zeitlich unmittelbar aufeinander folgend, die Intensitäten in den beiden Polarisationsrichtungen registriert. Dabei wurden alle äußeren Bedingungen, soweit sie kontrollierbar sind, konstant gehalten, so daß alle eventuellen Korrekturen an den beobachteten Intensitäten durch die Verhältnisbildung eliminiert wurden.

Falsch wäre es, wollte man nun deshalb den Depolarisationsgrad aus dem Verhältnis der Maximumsintensitäten bestimmen. Dabei können erhebliche Fehler entstehen, weil die Linienflügel nicht unbedingt den gleichen theoretischen Depolarisationsgrad wie der Linienschwerpunkt besitzen müssen. Es ist nicht gesagt, daß die linienverbreiternden Wirkungen, die die Maximumsintensität beeinflussen, in beiden Polarisationsrichtungen sich gleichermaßen auswirken.

Die Genauigkeit der Depolarisationsgradmessung kann jedoch durch viele Messungen an der gleichen Linie nicht beliebig gesteigert werden, weil der von der Korrekturgeraden herrührende Fehler, der wiederum im wesentlichen durch die Fehler für die wahren Depolarisationsgrade der Eichlinien gegeben ist, eine Grenze bildet. (Dazu kommt noch ein etwaiger systematischer Fehler in der Abtrennung des Untergrunds beim Ausplanimetrieren.)

Bei von anderen Linien isoliert liegenden intensiven Linien mit hohem Depolarisationsgrad konnte dieser auf $\pm 0,02$ genau bestimmt werden. Für schwache oder aus einer graphischen Entzerrung hervorgegangenen Linien ist der Fehler oft erheblich größer. Bei Linien, die sich als eindeutig polarisiert erwiesen, wurde manchmal auf eine genaue Bestimmung kein besonderer Wert gelegt, sie können Fehler bis zu $\pm 0,2$ besitzen.

6. Zur Messung der integrierten Intensitäten.

Die integrierten Intensitäten wurden mit dem Planimeter bestimmt. Sehr oft zeigen die Spektren Gruppen von eng aneinander liegenden Linien, die zunächst graphisch entzerrt werden mußten, wobei unter der Voraussetzung symmetrischer Linienprofile und eines von den Nachbarlinien unbeeinflussten Linienmaximums am Rande der Gruppe von diesem nach innen fortschreitend jeder Linie symmetrische Gestalt gegeben wurde (s. Abb. 1). Schwierigkeit bereitete dabei sehr oft die Abtrennung des Untergrunds, wobei manchmal nur nach dem Augenmaß vorgegangen werden kann.

Der Planimetrierfehler ist am kleinsten, wenn der beim Planimetrieren durchzufahrende Kurvenzug im Verhältnis zur umfahrenen Fläche möglichst klein ist. Man vermeidet also, eine Linie schmal und hoch oder breit und niedrig zu registrieren. Bei schwachen Linien ist es manchmal günstiger, sie eng zu registrieren

IV. Die aufgenommenen Raman- und Infrarot- Spektren.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten in den ersten drei Spalten die Raman-, in der vierten Spalte die IR-Daten sämtlicher untersuchten Substanzen. Der mittlere Fehler der angegebenen Wellenzahlen beträgt etwa 3 cm^{-1} . Die angegebenen Streukoeffizienten der intensiveren Ramanlinien sind auf etwa 10% genau, die der schwächeren Linien sind ungenauer, besonders bei manchen graphisch entzerrten Linien. Der Streukoeffizient ist bezogen auf die Pulsationsschwingung von Tetrachlorkohlenstoff bei 459 cm^{-1} als Einheit, die sich in der westlichen Literatur als Standard durchzusetzen scheint.

Linien, bei denen für den Depolarisationsgrad kein numerischer Wert angegeben ist, sondern die nur mit der Angabe "(p)" (=polarisiert) oder "(dp)" (= depolarisiert) versehen sind, konnten entweder wegen allzu geringer Intensität oder wegen zu starker Überlappung mit Nachbarlinien nicht exakt ausgemessen werden, weshalb besonders die Angabe "(dp)" recht unsicher ist. Die Linien des Lösungsmittels und die von Hg-f, Hg-g und Hg-d erregten Linien sind in den Tabellen nicht aufgeführt. Bei manchen sehr schwachen Linien wurde versucht, diese als Ober- oder Kombinationstöne zu deuten. Diese Zuordnungen sind jedoch teilweise sehr unsicher. Manche dieser schwachen Linien können auch von Verunreinigungen herrühren.

Als Infrarot- Spektren sind die Spektren der KBr - Presslinge aufgeführt. Mit "x" sind solche Banden bezeichnet, deren Wellenzahlen in CCl_4 - Lösung gegenüber der festen Phase verschoben sind. (Durchwegs in Richtung der Ramanwellenzahl.)

Die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden grob in drei Stufen abgeschätzt: stark (s), mittel (m) und schwach (w).

Eingeklammerte Wellenzahlangaben bezeichnen sowohl

und sie nachträglich durch ein verzerrungsfrei arbeitendes Antiskop der Fa. Liesegang zu vergrößern und diese Vergrößerungen zu planimetrieren.

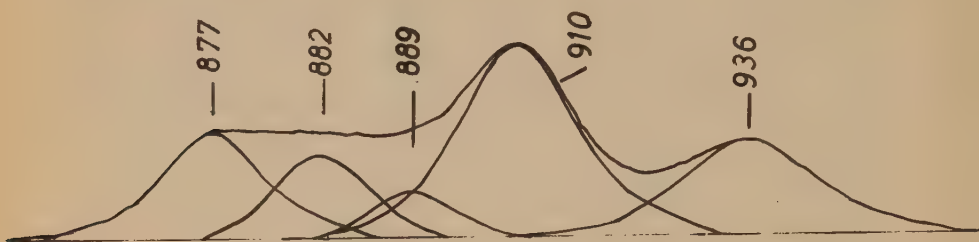


Abb. 1: Graphische Entzerrung einer Liniengruppe im Ramanspektrum von δ - C_6Cl_8 .

7. Die Aufnahme der IR- und UV- Absorptionsspektren.

Mit dem "Perkin-Elmer" - Zweistrahl-Spektrographen PE 21 des Chemischen Instituts der Universität Würzburg wurden die IR- Spektren der C_6Cl_8 -Isomere und der C_6Cl_6 - Verbindung registriert.

Die Substanzen wurden als KBr- Presslinge und in Tetrachlorkohlenstofflösung untersucht. Von den unvermeidlichen Unterschieden im Absorptionsbereich des Lösungsmittels abgesehen, waren keine wesentlichen Unterschiede zwischen diesen beiden Phasen zu erkennen. Lediglich bei δ - und ϵ - C_6Cl_8 zeigten mehrere Banden geringfügige Wellenzahlunterschiede in den verschiedenen Phasen.

Die UV- Spektren wurden mit dem "Beckman DB" - Gerät des gleichen Instituts aufgenommen. Als Lösungsmittel diente n- Heptan.

bei den Raman- als auch bei den IR- Spektren fragliche Linien.

Bei γ -, δ - und ϵ - C_6Cl_8 sind zusätzlich die von van BRELLERODE, GERDING und PRINS (8) aufgenommenen Spektren angegeben.

Die abgebildeten Raman-Übersichtsspektren wurden unter folgenden Registrierbedingungen aufgenommen:

Eintrittsspalt: 60μ

Austrittsspalt: 150μ ($\pm 3,7\text{ cm}^{-1}$ bei ca Hg-e- 1000 cm^{-1})

Registriereschwindigkeit: ca. $12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Zeitkonstante: 8 sec

SEV - Spannung: 1550 V

Verstärkungsstufe: 5

Vergleichslichtabgriff: 7 V

Brennerstrom: 14 bis 16 A.

Das unter gleichen Registrierbedingungen aufgenommene Ramanspektrum des Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff zeigt Abb. 2. Die Spektren, die zur numerischen Auswertung herangezogen wurden, wurden größtenteils mit größerer Empfindlichkeit und bedeutend gedehnter registriert.

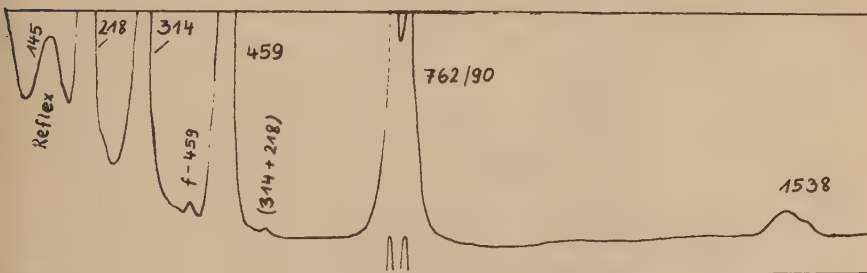


Abb. 2 : Ramanspektrum von Tetrachlorkohlenstoff.

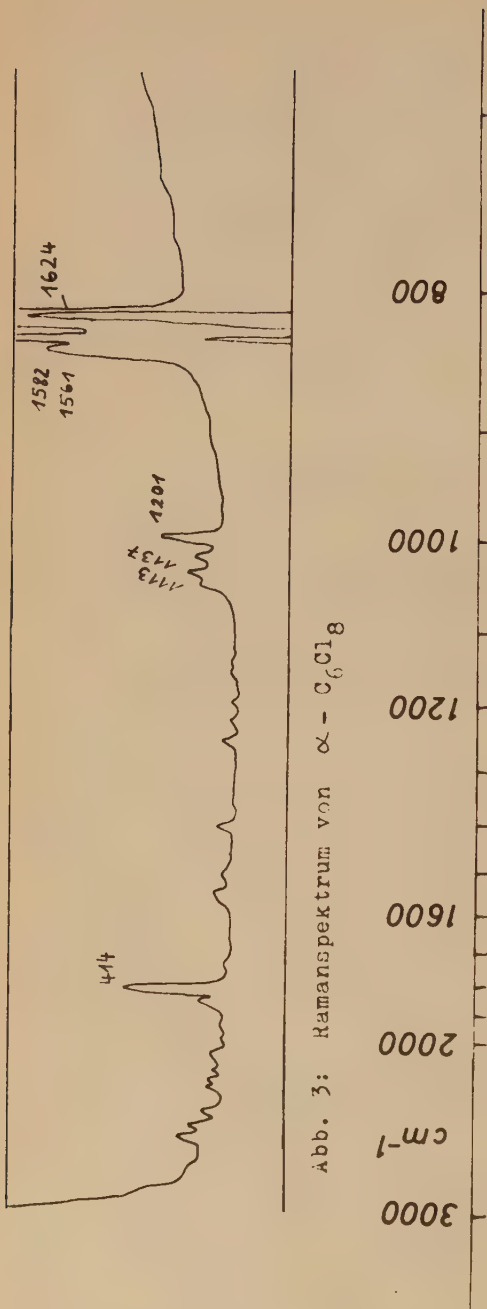


Abb. 3: Ramanspektrum von α -C₆Cl₈

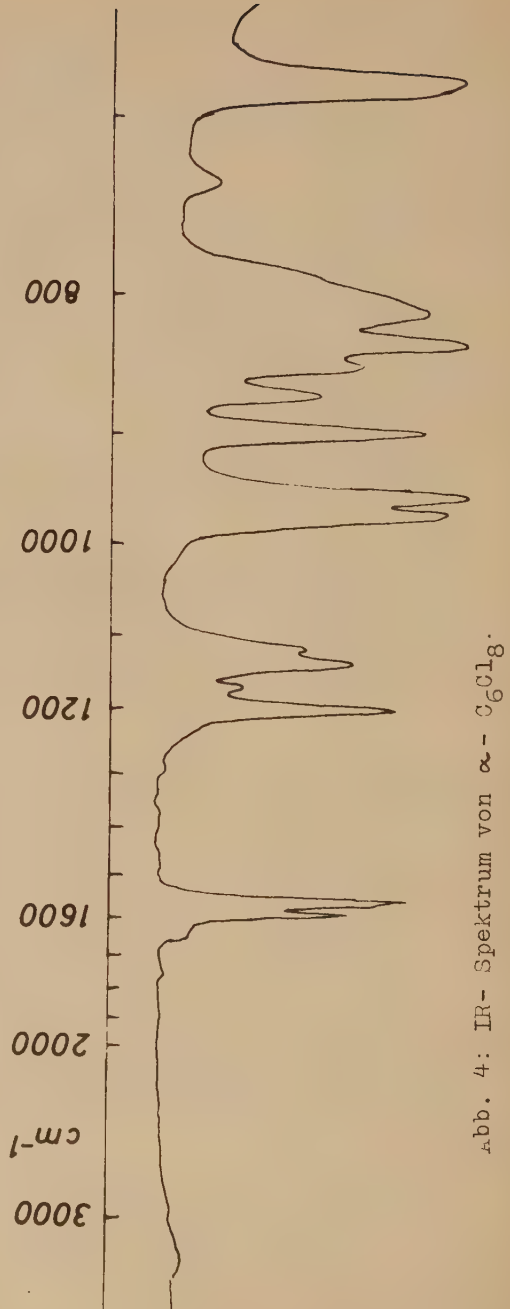


Abb. 4: IR-Spektrum von α -C₆Cl₈.

1. α -C₆Cl₈ (Sdp. 89°C)

Raman	S	ρ_n	IR	Zuordnung
30				
58	0,003			
112	0,0014			
129	0,003			
182	0,04	(dp)		
204	0,01	(dp)		
(221)				
230	0,02	(dp)		
262	0,055	} 0,05		
273	0,055			
285				
306				
312	0,055	(dp)		
337	0,02			
360	0,025	(dp)		
388				
396	0,39	(dp)		
414	0,98	0,1		
458	0,04	(p)		
560	} 0,16	~0,7		
570		~0,6		
605	0,07	(dp)		
685	0,15	0,75	687 s	
(736)			734 w	
811			811 s	
834	0,17	0,7	833 s	
		p	847 m	
864	0,07	0,88	869 w	
896	0,07	0,65	897 s	
952	0,12	0,35	955	
970	0,05	0,85	970	
(1085)				
1113	1,01	0,2	1114 w	
1137	0,86	0,2	1135 m	
1159	0,34	0,4		
1169	0,63	0,2	1168 w	
1201	1,15	0,87	1201 s	
1553	1,7	dp?	1550 s	
1561	4,3	} 0,72	1560 w	} $\nu(C=C)$
1582	6,6		1583 m	
1604	5,3	0,3		
1624	19,7	0,25		
(1660)	0,004		(1620)	
1684	0,006			(2x 834) ?
(1896)	0,01			(1113+570)?
(1896)	0,01			(1582+312)?
(1941)	phgr.			(2x970)?
(1791)	0,01			(2x896)?

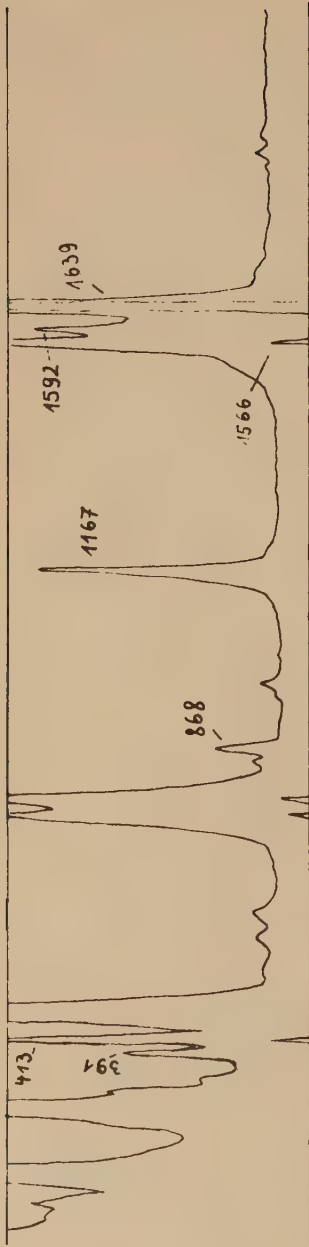


Abb. 5: Ramanspektrum von β -C₆Cl₈.

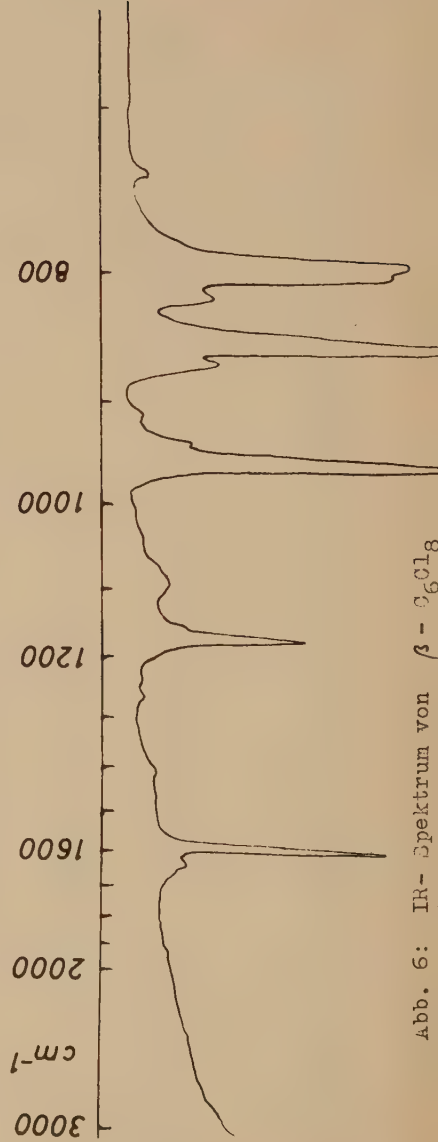


Abb. 6: IR-Epektrum von β -C₆Cl₈.

2. β - C_6Cl_8 (Schmp. $72^\circ C$).

Raman	S	η_n	IR	Zuordnung
82	0,03	(dp)		
132	0,04	0,66		
177		(dp)		
(256)				
292	0,05	0,82		
338	0,13	0,55		
355	0,18	0,56		
371	0,08	0,88		
391	0,35	0,74		
413	1,115	0,11		
522	0,015	0,79		
570	0,075	0,66		
600	} 0,14	0,77		
609				
630				
	0,005			
			734 w	
			790 s	
			798 s	
			814	
846	0,05	(dp)	849 s	
868	0,28	0,65	864 w	
			(907)	
			934 w	
			957 s	
958	0,02			
975	0,1	(dp)		
(1061)	~ 0,006			
1109	0,007			
			(1150)	
1167	4,11	0,43	1168 m	
			(1190)	
1202	0,007	(dp)		
(1227)	~ 0,005			
1465	0,01			
1516	0,02			
1566	3,55	0,86		
1592	1,3	0,85	1592 s	
1607	~ 0,15			
1628	4,8	p	1630 w	
1639	19,3	0,32		
1698	0,025			
1736	0,015			
1808	0,02			
1913	0,09			
1953	0,08			
2033	0,03			
2209				
(2316)				
				} $\nu(C=C)$
				(1566+132)?
				(2 x 868)?
				(1628+177)?
				(2 x 958)?
				(1566+391)?
				(1639+391)?
				(1639+570)?

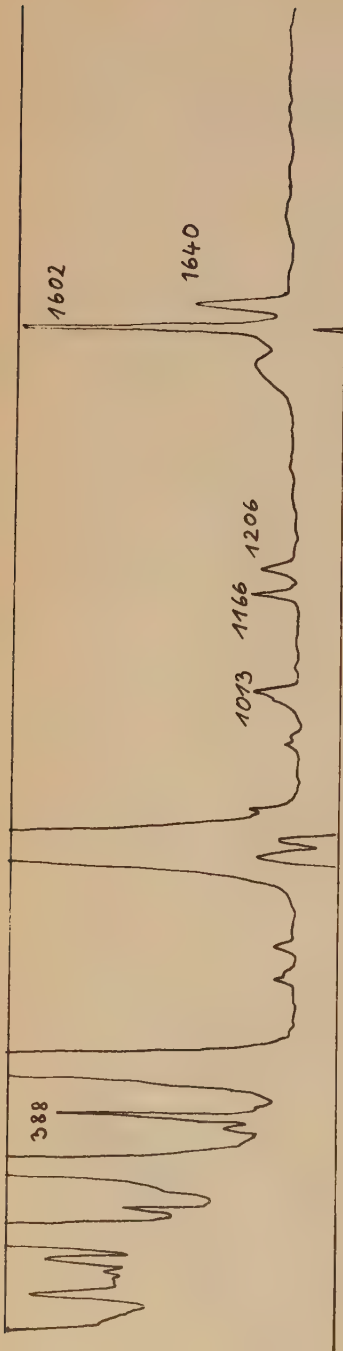


Abb. 7: Ramanspektrum von γ - C_6Cl_8 .

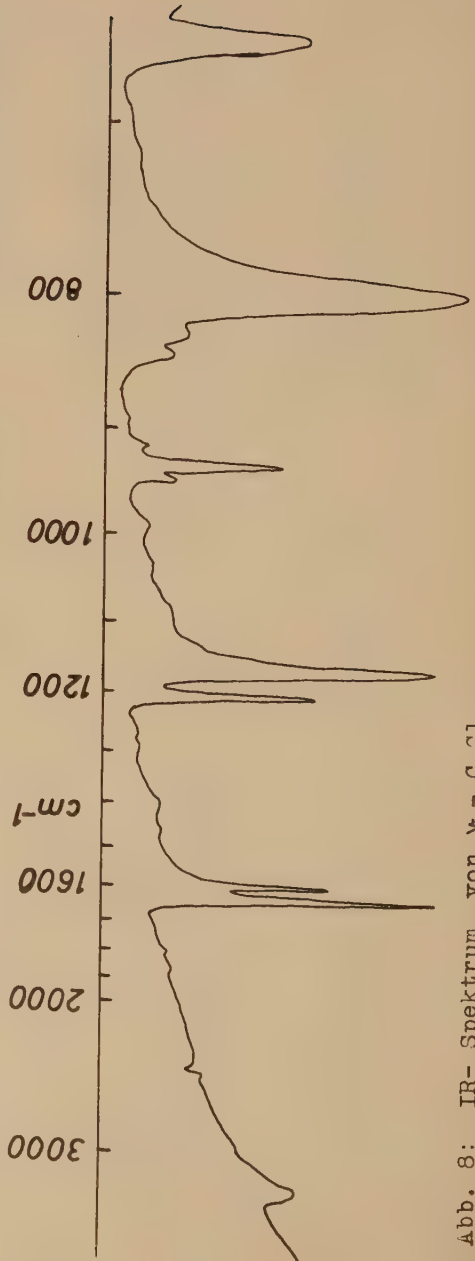
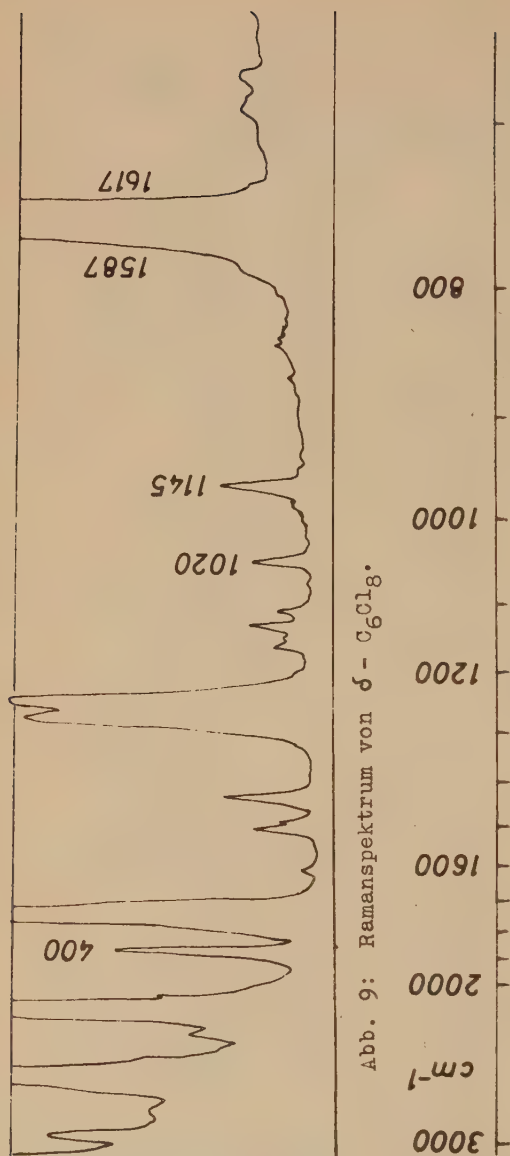


Abb. 8: IR-Spektrum von γ - C_6Cl_8 .

3. γ - C_6Cl_8 (Schmp. $183^\circ C$)

Raman		S	ρ_n		IR
(8)	Verf.		(8)	Verf.	
(44)	46	0,001			
68					
91	90	0,004			
113	114	0,002			
141	140	0,035	(dp?)	0,87 dp	
167	169	0,02			
188	186	0,038	(p)	0,61 p	
213	213	~ 0,1			
258	255	0,062		0,63 p	
287	285	0,014		(dp)	
(323)					
	371	0,15		0,55 p	
387	388	1,33	0,08	0,03 p	
469					
494			(p)		
591	587	0,15	~ dp	0,84 dp	
	594	0,065		dp	
633	633	0,27	(p)	0,70	
~ 700					660 m
770	762	0,21		(dp)	
	(813)				800 s
836	828	0,28	p!	0,1 p	828 w
~ 878					843 w
	913	~ 0,05			913 w
939	931	0,17	p	} 0,81 (dp)	935 m
	943	0,1			945 w
	996	0,7			993 w
	1012	1,05	p!		
1013	(1148)				
1169	1166	1,2	0,14	0,12 p	1170 s
1207	1206	0,62	0,59	0,89 dp	1206 m
~ 1553					
1603	1602	8,55	0,25	0,21 p	1602 m
1640	1640	2,15	0,73	0,73 p	1640 s
1683					
	1724	~ 0,05			

Das Ramanspektrum zeigt noch schwache Linien bei 2005, 2027, 2113, 2205 und 2320 cm^{-1} , die als Ober- bzw. Kombinationstöne gedeutet werden können.



4. $\delta - \text{C}_6\text{Cl}_8$. (Schmp. 93°C)

Raman		S	ρ_n		IR	Zuordnung
(8)	Verf.		(8)	Verf.		
(53)						
96	93			0,89 dp		
133	133	0,003		0,86 dp		
	(147)					
(169)	171	0,01				
199	200	0,02		0,3 p		
222						
247	245	0,012				
280	280	0,03		0,83 dp		
338	336	0,035		0,64 p		
	(387)					
402	400	0,65	0,11	0,15 p		
(459)						
~ 490						
534	527	0,03		0,86 dp		
594	590	0,2	0,28	0,35 p		
	599	0,04		0,87 dp		
643	641	0,04	0,23	0,32 p		
	672	0,01			672 m	
781	784	~ 0,05		(dp)	757 w	
					780 s	
					788 w	
	877	0,2		0,75	(873)	
882	882	0,2		0,03 p		
	889	0,025		0,28 p	898 w	
911	910	0,4	0,37	0,40 p	910 m	
944	936	0,2		0,63 p	940 m x	
	944	0,015			946 m x	
988	(985)					
1021	1020	0,5	0,10	0,03 p		
	1037	~ 0,004				
1109	1113	0,06		(dp)	1111 m	
	1128	0,05		(dp)	1133	
1146	1145	0,7	0,84	0,85 dp	1140 s x	
	(1214)					
~ 1247						
1303	1281					
~ 1397	1396	0,2		0,5 p		
	1415	0,12		0,5 p		(1020+400)?
	1430	0,05				(1145+280)??
1586	1587	2,0		0,89 dp	1575s x	
1617	1617	65	0,40	0,48 p	1607m x	
~ 1695						
	(1718)			(p)		

Schwache Linien bei 1767, 1818, 1874, 1893, 2028, 2173 und 2204 cm^{-1} können als Ober- bzw. Kombinationstöne gedeutet werden.

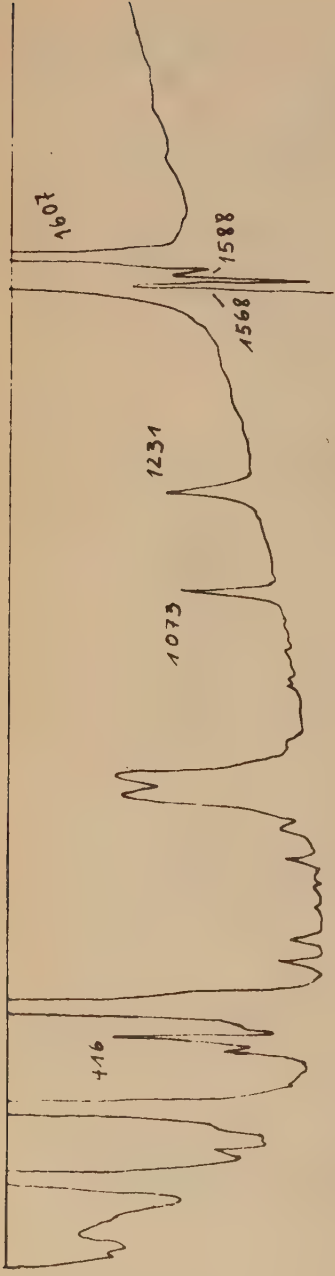


Abb. 11: Ramanspektrum von ϵ -C₆Cl₈.

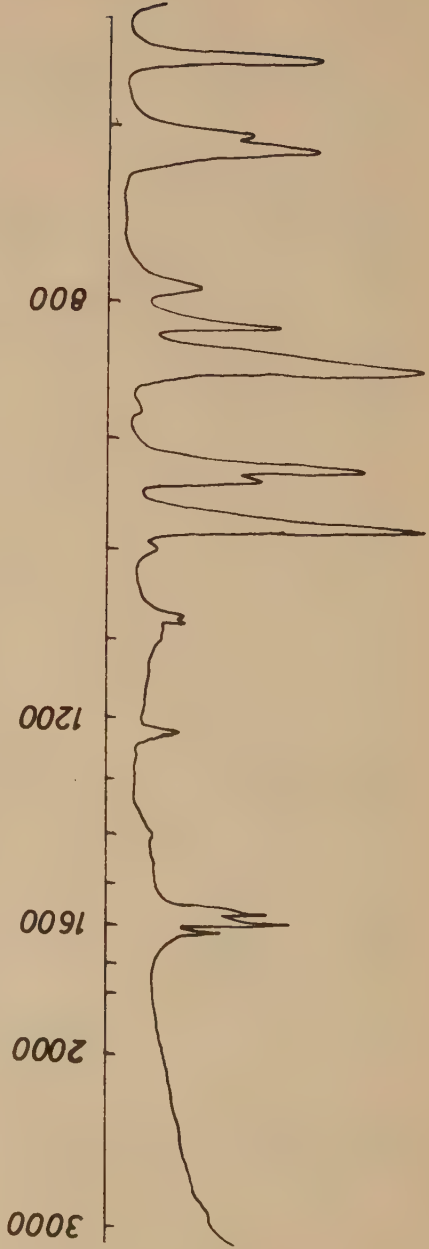


Abb. 12: IR-Spektrum von ϵ -C₆Cl₈.

5. $\epsilon - C_6Cl_8$ (Schmp. $45^\circ C$).

Raman		S	ρ_n		IR	Zuordnung
(8)	Verf.		(8)	Verf.		
46						
94	96					
(124)	121	0,007		(dp)		
146	142	0,01		0,1 p		
165						
183	182	0,0075		0,3 p		
206	204	~0,002				
261	260	0,048		0,79		
283	290	0,025		0,68 p		
364						
397	395	0,25		0,58 p		
413	416	0,58		0,01 p		
459						
(478)						
512	521	0,1	dp	0,89 dp		
555	556	0,1		0,78 p		
597	601	0,02		0,90 dp		
	629	0,05		0,63 p		
	645	0,01		0,90 dp		
	672	0,085		0,88 dp	688 s	
					704 m	
	714	0,15		0,07 p	713 s	
					791 w	
					816 m	
849	845	0,04		(dp)	844 s	
885	(882)	~0,008			(877)	
928	927	0,04	p	(p)	922 s x	
	940	0,04		(dp)	932 m x	
984	981	0,04		(dp)	977 s	
~1020	1021	0,04				
~1040	(1057)	~0,01				
1072	1073	0,97	0,28	0,28 p	1070 w	
~1115	(1125)	~0,08				
~1188	(1195)	~0,03				
1230	1231	1,3	(dp)	0,78	1223 w	
~1285						
1391						
~1538	(1538)					
1565	1568	6,2	0,87	0,91 dp	1565 m	} $\nu(C-C)$
	1588	3,7		0,7 p		
1583	~1600	2		~0,5 p	1590 m	
1607	1607	16	0,21	0,15 p	1610 w	
1646						
	(1696)					(2x845)?
	1852	phgr.				(2x927)?

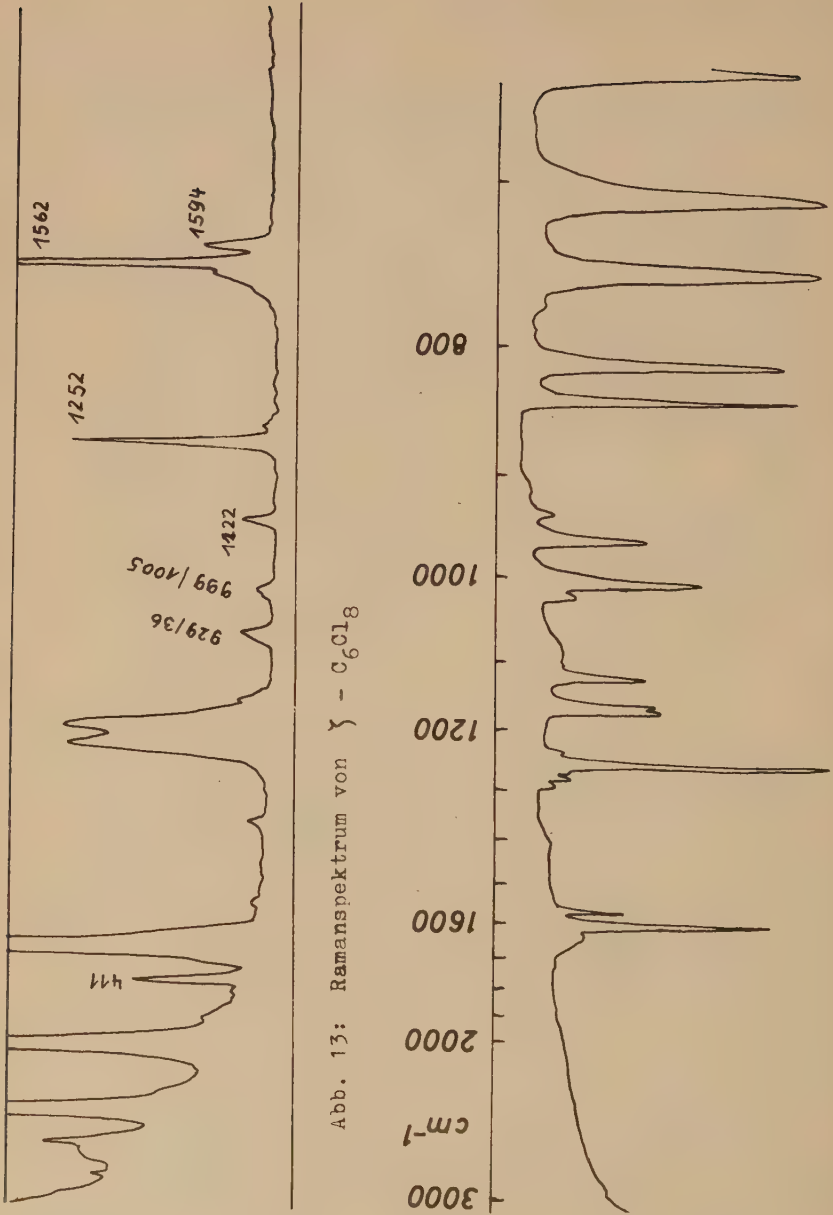


Abb. 13: Ramanspektrum von γ - C₆Cl₈

6. γ - C_6Cl_8 (Schmp. $94^\circ C$)

Raman	S	η_n	IR	Zuordnung
57				
124	0,0045	(dp)		
146	0,016	(dp)		
155	0,016	$\sim 0,2$		
169	0,05	p		
248	0,05	p		
352	0,03	(dp)		
365	0,03			
385	$\sim 0,05$			
411	1,25	0,07		
530	0,05	0,2		
641	0,14	0,27		
(700)			642 s	
			707 s	
			749 s	
811			812 s	
828	0,09	0,66	837 s	
		p	907 w	
928	0,18			
936	0,9	} 0,78	(dp)	
999		(p)?	933 w	
1005	} 0,32	} 0,65	p	996 w
				1005 m
1122	0,58	0,6	p	1020 w
				1121 m
1166	0,06			1158 m
1240	$\sim 0,02$			1166 m
1252	4,2	0,65	p	1230 w
1267				1252 s
1281	0,05	(dp)		1265 w
(1292)				1280 w
1325	0,05	(dp)		
1543	0,6	p		
1562	15	0,28		
1594	1,4	0,85	dp	1560 w
				1594 s
1649	0,05	(p)		(1630)
1937	$\sim 0,02$	(dp)		
				(2x828)?
				(928+1005)?

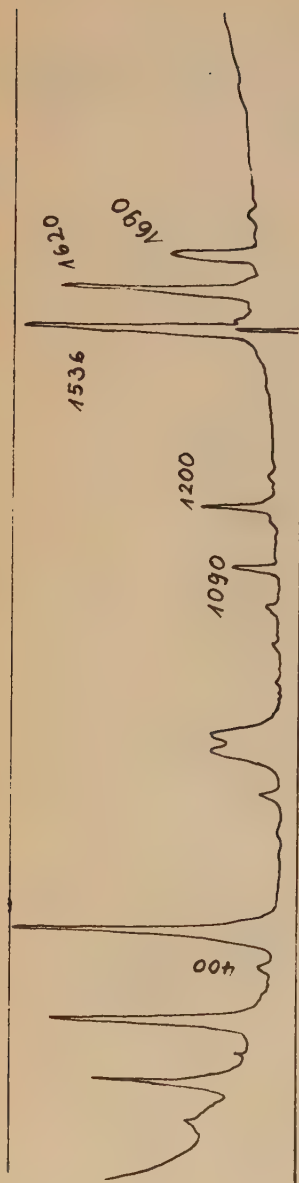


Abb. 15: Ramanspektrum von α - C_6Cl_6 .

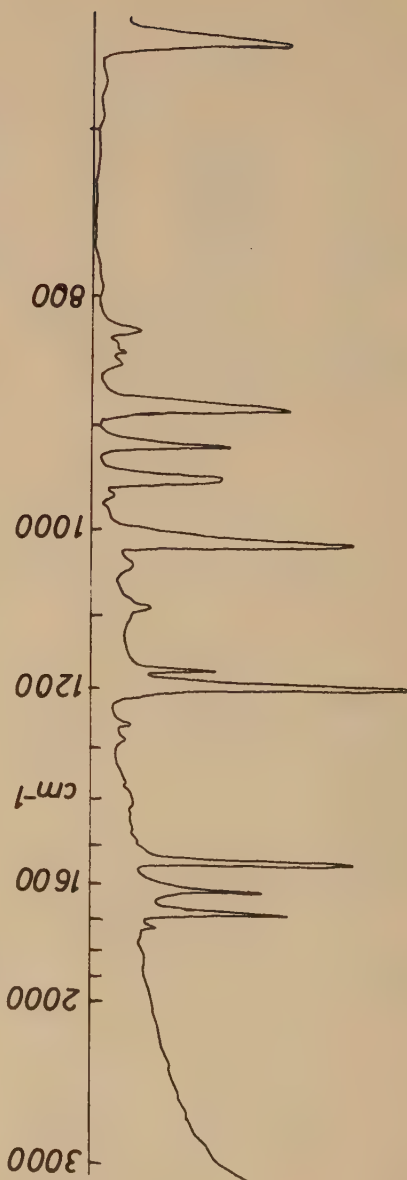


Abb. 16: IR-Spektrum von α - C_6Cl_6 .

7. α - C₆Cl₆ (Schmp. 148°C)

Raman	S	δ_n	IR	Zuordnung
35				
117	0,007			
154	0,08			
258	0,19	0,87	dp	
(278)				
359	0,04			
400	0,60	0,06	p	
491				
620	0,3	0,84	dp	
656	0,02		656 m	
677	0,02			
687	0,81	0,88	dp	
			825 w	
			842 w	
			849 w	
887	0,29	0,55	p	887 m
923	0,03	(p)	(p)	919 m
(970)			(965)	
1009	0,28	} 0,4	p	1007 w
1017	0,81			1016 s
				1037 w
1077	~ 0,1			
1090	1,65	0,2	p	1089 w
1122	~ 0,03	(p)		
1175	~ 0,3	(dp)		1175 m
1200	7,4	0,87	dp	1200 s
1213	~ 0,25			(1620-400)?
1266			1260 w	
1 290			1287 w	(1690-400)?
1515	1,15		(1515)	
1536	53	0,2	p	1548 s
1556	1,7			
1594	~ 0,5			(1200+400)?
1620	27,5	0,86	dp	1620 m
1690	15,2	0,2	p	1690 m
1724	0,9	~ 0,3	p	1725 w
1775	1,6			
1807	0,4			
1905	0,3			

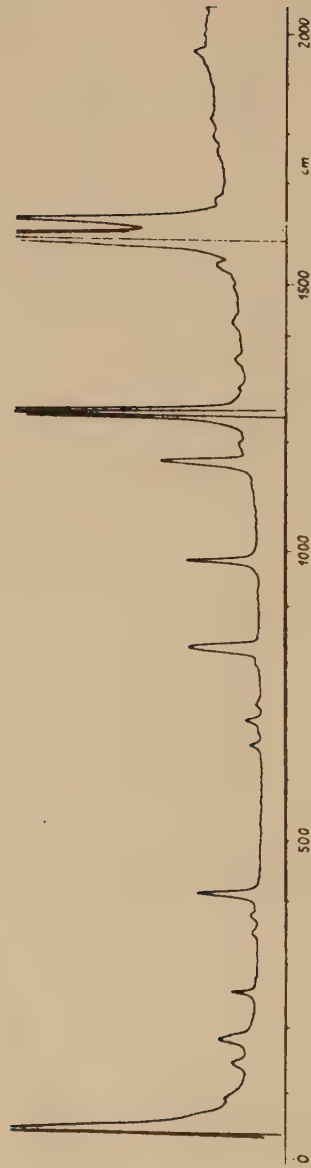


Abb. 17: Ramanspektrum von Hexachlorcyclopentadien.

8. Hexachlorcyclopentadien, C_5Cl_6 .

Das Ramanspektrum dieser Substanz wurde an der flüssigen Phase aufgenommen. Zum Intensitätsangleich wurden in einer Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff die intensivsten Ramanlinien der Substanz mit der CCl_4 -Linie 459 cm^{-1} verglichen. Photographisch wurde das Ramanspektrum dieser Verbindung bereits von GERDING, PRINS und van BREDERODE (30) aufgenommen. *

ν (cm^{-1})	S†		g_n
165	0,04		(dp)
239	0,09		(dp)
335	0,036		(dp)
363	0,05		(dp)
393	0,76	0,1	p
640	0,12	0,84	dp
681	0,27	0,3	p
709	0,07	0,9	dp
779	0,06		
806	1,24	0,83	dp
962	1,15	0,87	dp
1094			
(1130)			
1141	2,62	0,3	p
1172			
1210			
1232	12,3	0,5	p
1280			
1331	0,25	0,3	p
1405	0,3	0,6	p
1572	47	0,2	p
1605	7,0	0,85	dp

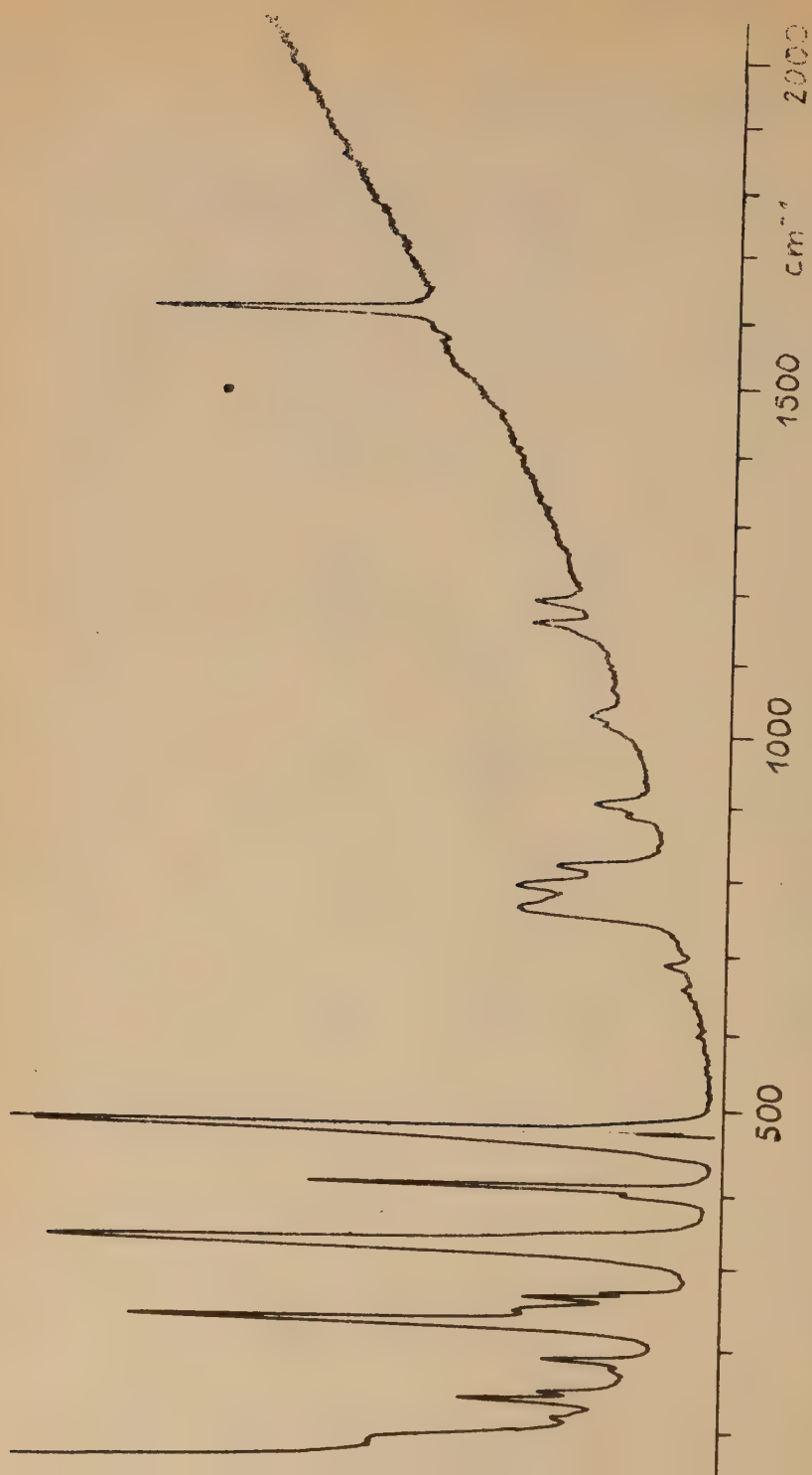


Abb. 18: Ramanspektrum von Oktachlorocyclopenten.

9. Oktachlorcyclopenten, C_5Cl_8 .

Das Ramanspektrum dieser Substanz wurde von KOHL-RAUSCH und WITTEK (31) zwar schon photographisch aufgenommen. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch auch die Streukoeffizienten interessierten, wurde das Spektrum noch einmal photoelektrisch ausgemessen.

(cm^{-1})	S	ρ_n
78	0,028	(dp)
103	0,006	(p)
125	0,07	0,90 dp
137	0,045	0,86 dp
161	0,005	
176	0,075	0,91 dp
235	0,23	(dp)
249	0,15	0,86 dp
258	0,13	0,60 p
296	0,04	(dp)
327	0,11	0,91 dp
358		
380	0,17	0,88 dp
392	1,46	0,06 p
590	0,015	
642		
654	0,03	(dp)
681	0,13	(p)
816	0,91	0,91 dp
888	0,20	0,80 dp
905	0,40	
1013	0,32	0,57 p
1032	0,33	0,86 dp
1142	0,16	p
1153	0,54	0,21 p
1189	0,36	(dp)
(1325)		
(1580)		
1609	3,72	0,29 p

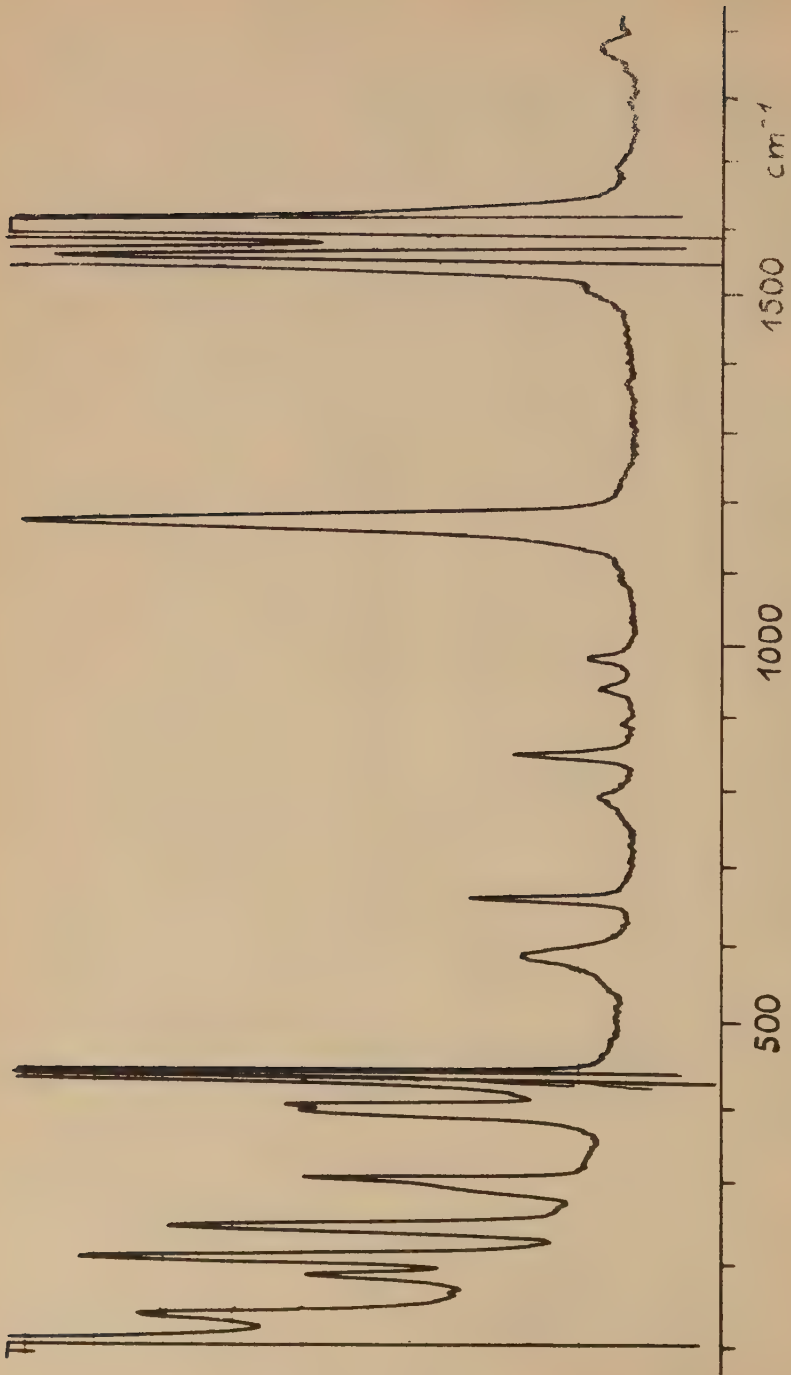


Abb. 19: Ramanspektrum von Hexachlorbutadien.

10. Hexachlorbutadien, C₄Cl₆ (flüssig).

Wellenzahlen und Depolarisationsgrade sind für diese Substanz von KOHLRAUSCH und WITTEK (31) bereits sehr gründlich gemessen worden. Ihre mit der Photoplatte erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zum Vergleich mitenthalten.

ν (cm ⁻¹)		ρ_n		S
K.u.W.	Verf.	K.u.W.	Verf.	
75	73			
125	127			
174	175	p?	0,50	0,026
197	198	0,67	0,83	0,027
238	239	0,64	0,85	0,069
	265	0,29	0,30	0,095
284	285			
295	296	} 0,77	} 0,84	} 0,1
	322			
379	378			
389	388	} 0,71	} 0,71	} 0,24
	405			
426	425	0,10	0,09	0,86
	562			
583	584	0,77	0,77	0,16
653	653	0,89	0,79	0,11
790	789	0,62	0,51	0,08
852	847	0,81	0,90	0,13
940	940	p	0,42	0,06
982	979	0,62	0,90	0,067
	1132			
1167	1167	0,35	0,48	1,55
1560	1561	0,88	0,86	2,8
1608	1607	0,17	0,25	9,1

V. Diskussion der gemessenen Spektren und Strukturzuordnung.

1. δ - C_6Cl_8 .

Das Ramanspektrum dieser Substanz zeigt die weitaus intensivste Linie (Streukoeffizient $S = 65$) bei 1617 cm^{-1} ; sie ist polarisiert ($\rho_n = 0,48$). An ihrem Fuß liegt die depolarisierte Linie 1587 cm^{-1} ; diese ist zwar mit $S = 2$ sehr viel schwächer, aber doch die zweitstärkste Linie des gesamten Spektrums.

Von den drei stärksten Linien im Wellenzahlbereich der Kohlenstoffeinfachbindung sind zwei Linien polarisiert (910 und 1020 cm^{-1}) und eine ist depolarisiert (1145 cm^{-1}). Es sind in diesem Bereich noch schwächere polarisierte und zwei sehr schwache, wahrscheinlich depolarisierte Linien vorhanden, deren Depolarisationsgrade wegen der geringen Intensität nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ausgemessen werden konnten.

Eine intensive und stark polarisierte Linie tritt bei 400 cm^{-1} auf. Es ist bemerkenswert, daß eine Linie von annähernd dieser Wellenzahl mit ähnlich niedrigem Depolarisationsgrad und vergleichbarem Streukoeffizienten in sämtlichen gemessenen Spektren zu finden ist. (S.S.84)

Da die Intensität der Linie 1587 cm^{-1} im Vergleich zu der der Linie 1617 cm^{-1} recht klein ist, könnte man versucht sein, sie als deren ^{13}C - Isotopenlinie zu deuten. Die Kohlenstoffisotope $^{13}_6\text{C}$ und $^{12}_6\text{C}$ kommen ungefähr im Verhältnis 1:100 vor. Die Intensitäten der entsprechenden Linien müßten sich dann etwa wie 1:15 bzw. 1:25 bzw. 1:50 verhalten, je nachdem, ob bei der betreffenden Schwingung drei, zwei oder eine Kohlenstoffdoppelbindung beteiligt sind. Das gemessene Intensitätsverhältnis stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem zweiten Wert überein. Dieser Deutung widerspricht jedoch die Depolarisation dieser Linie. Außerdem müßte im Falle einer iso-

topenverschobenen Linie im IR- Spektrum das Intensitätsverhältnis ungefähr das gleiche sein wie im Ramanspektrum. Jedoch ist im IR- Spektrum die 1575 cm^{-1} - Bande (in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 1583) stärker als die bei 1607 (in CCl_4 bei 1617 cm^{-1}). Letzterer Umstand und die Depolarisation dieser Linie widerspricht auch einer Deutung als Oberton, was auch auf Grund des gemessenen Streukoeffizienten $S=2$ unwahrscheinlich ist.

Damit ist als eindeutig gesichert zu betrachten, daß (mindestens) zwei Normalschwingungen des Moleküls im $(\text{C}=\text{C})$ - Bereich liegen, wodurch zunächst Struktur VII als mögliche Struktur ausscheidet. Die Tatsache, daß im IR - Spektrum die Linie 1575 cm^{-1} stärker erscheint als die Linie 1607 cm^{-1} , und die relativ geringe Ramanintensität der Linie bei 1587 cm^{-1} legen die Vermutung nahe, daß im Molekül ein Symmetriezentrum vorhanden ist und daß die antisymmetrische $(\text{C}=\text{C})$ - Schwingung nur deshalb im Ramanspektrum erscheint, weil in der Lösung durch eine leichte Molekülverzerrung das Alternativverbot durchbrochen wird. Dem widerspricht jedoch die große Zahl der im Ramanspektrum insgesamt gefundenen Linien, sowie die Tatsache, daß mit Ausnahme von zwei schwachen IR- Banden bei 757 und 788 cm^{-1} (die entsprechenden Ramanlinien sind möglicherweise nur von der CCl_4 - Fermi - Resonanz- Linie überdeckt) alle IR- Banden ihre Entsprechungen im Ramanspektrum besitzen.

Als Ergebnis dieser Überlegungen muß die Linie 1587 cm^{-1} einer ramanaktiven antisymmetrischen Normalschwingung des Moleküls zugeordnet werden. Eine solche Schwingung kann nur bei den Ringstrukturen I und VI und bei den Kettenmolekülen XIII und XIV auftreten. (Siehe Tafel S.83)

Wegen der hohen Intensität der Linie 1617 cm^{-1} und ihrer relativ großen Breite könnte man versucht sein, sie als ein zufälliges Zusammentreffen zweier $(\text{C}=\text{C})$ - Schwingungen zu deuten. Mit größtmöglicher Auflösung re-

gistriert, läßt diese Linie tatsächlich eine leichte Schulter erkennen (s. Abb. 20). Da jedoch in keiner der zur Auswahl stehenden Molekülstrukturen zwei gleichartige Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, die ungekoppelt schwingen können, wird es recht unwahrscheinlich, daß die Wellenzahlen zweier (C=C)-Schwingungen so nahe zusammentreffen. (Am ehesten möglich wäre dies für die verzweigte Kette XIV.) Die beobachtete Schulter kann als isotopenverschobene Linie gedeutet werden. Die gemessene Wellenzahldifferenz ist unter der Annahme starrer CCl- oder CCl₂-Gruppen von der erwarteten Größe.

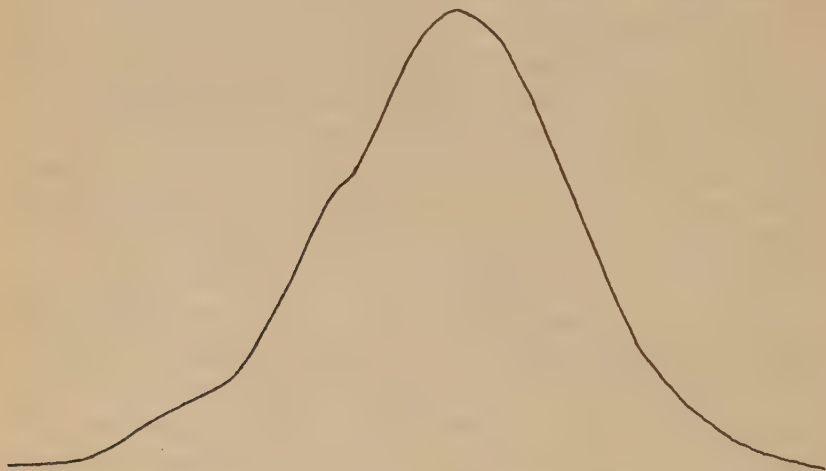


Abb. 20: Die Linie 1617 cm^{-1} mit hoher Auflösung registriert.

Die Kettenstrukturen XIII und XIV scheiden damit als mögliche Molekülstrukturen für $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ aus, weil bei ihnen eine zweite intensive, polarisierte Linie um 1600 cm^{-1} vorhanden sein müßte. Auch die Wellenzahlen der symmetrischen (C-C)-Valenzschwingungen müßten im Falle

einer Kettenstruktur höher liegen, da wegen ihrer Lage zwischen je zwei Doppelbindungen die Einfachbindungen stärker werden.

Die intensivste polarisierte Linie im (C-C)- Bereich liegt bei 1020 cm^{-1} . Im IR- Spektrum erscheint keine ihr entsprechende Bande. Diese Tatsache und ihr sehr niedriger Depolarisationsgrad ($\rho_n = 0,03$) deuten darauf hin, daß es sich dabei um die Pulsationsschwingung eines gesättigten Vierrings handelt, wie er lediglich in den Strukturen VI und XI vorhanden ist. GOUBEAU (32) hat genau obige Wellenzahl als charakteristisch für die Pulsation eines solchen Vierrings angegeben (s.Abb.21a).

Eine weitere extrem polarisierte Linie liegt bei 882 cm^{-1} . Auch hier fehlt eine entsprechende Bande im IR- Spektrum. Diese Schwingung ließe sich durch eine

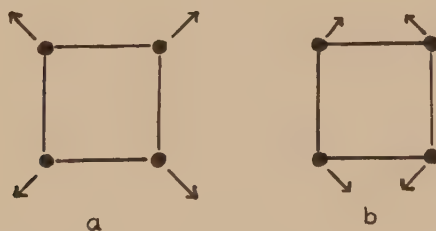


Abb. 21a und 21b: Schwingungsformen des Vierrings.

"Stauchungspulsation" (s.Abb.21b) des Rings erklären.

Neben dem Auftreten dieser Pulsationsschwingungen spricht vor allem die Höhe der symmetrischen (C=C)- Schwingung (1617 cm^{-1}) für die Zuordnung der Struktur VI und gegen Struktur I; denn sie ist für eine symmetrische Schwingung des Cyclopentadienringgerüsts, wie es in I

vorliegt, zu hoch. Beim Perchlorcyclopentadien (siehe S.53) liegt die entsprechende Linie bei 1572 cm^{-1} .

(Siehe auch Diskussion von $\gamma - \text{C}_6\text{Cl}_8$.)

Damit kann für $\delta - \text{C}_6\text{Cl}_8$, für das eine Vierringstruktur auch chemisch nachgewiesen ist, Struktur VI als eindeutig gesichert betrachtet werden.⁺)

Daß van BREDERODE und GERDING (8) dieser Substanz Struktur V zuordneten, ist darauf zurückzuführen, daß sie zwar die Linie bei 1145 cm^{-1} als depolarisiert feststellten, jedoch den Depolarisationsgrad der Linie 1587 cm^{-1} , die im Fuß der sehr breiten Linie bei 1617 cm^{-1} liegt, photographisch nicht bestimmen konnten. Zwangsläufig mußten sie deshalb dem δ - Isomer Struktur V zuschreiben, weil diese am besten unter den allein diskutierten Fünfringen dem von ihnen gefundenem Spektrum entsprach.

2. $\alpha - \text{C}_6\text{Cl}_6$.

Das Ramanspektrum des Dechlorierungsprodukts von $\delta - \text{C}_6\text{Cl}_8$ zeigt drei sehr intensive Linien im Bereich der Doppelbindungsschwingungen, die deutlich voneinander getrennt sind. Zwei davon (1536 cm^{-1} , $S = 53$ und 1690 cm^{-1} , $S = 15,2$) sind polarisiert ($\rho_n = 0,2$), eine Linie ist depolarisiert (1620 cm^{-1} , $S = 27,5$). Auch das IR-Spektrum enthält drei entsprechende Banden in diesem Bereich.

Ebenso wie beim $\delta - \text{C}_6\text{Cl}_8$ ist im (C-C)- Bereich die

⁺) Nach Erscheinen einer Mitteilung von BRANDMÜLLER, ZIEGLER und ROEDIG (12), in der die in dieser Arbeit getroffenen Strukturzuordnungen mitgeteilt wurden, gelang auch der chemische Strukturbeweis für dieses Isomere (19).

intensivste Linie depolarisiert. Wie bei jenem tritt bei 400 cm^{-1} eine stark polarisierte Linie auf, deren Streukoeffizient ($S = 0,60$) mit dem der entsprechenden Linie des $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ ($S = 0,65$) gut übereinstimmt.

Das Auftreten von zwei intensiven polarisierten Linien im $(\text{C}=\text{C})$ -Bereich beweist eindeutig das Vorliegen von Struktur XV. XVI dürfte neben einer depolarisierten Linie in diesem Bereich nur eine polarisierte Linie verursachen, deren Wellenzahlen sicher unter 1600 cm^{-1} liegen würden.

Die große Streuung der beobachteten $(\text{C}=\text{C})$ -Wellenzahlen erklärt sich aus der hohen Ringspannung, die im Molekül XV vorhanden ist. Dies sei kurz erläutert:

Gespannte Ringverbindungen sind solche, bei denen die Ringgröße Bindungswinkel erzwingt, die von den Winkeln abweichen, die sich in entsprechenden nicht-cyclischen Verbindungen einstellen. Dadurch sind in gespannten Systemen auch die Winkel zwischen den Achsen der Bindungsortbitale und damit die Hybridisierungszustände der Atome verändert. Nach KILPATRICK und PITZER (33) können die Bindungsstärken proportional der Überlappung der Atomorbitale längs der Kernverbindungslinien angenommen werden. Das bedeutet, daß wegen der geringeren Überlappung in gespannten Systemen die Bindungsstärken abnehmen.

Die Änderung der Hybridisierung äußert sich andererseits in einer Zunahme der Bindungsstärken der exocyclischen Bindungen und damit in einer Erhöhung der dazugehörigen Valenz- und Deformationsfrequenzen (34).

Die Ringspannung nimmt sowohl mit zunehmender Anzahl der Doppelbindungen im Ring als auch mit abnehmender Anzahl der Ringglieder zu. Kondensation weiterer Ringe führt zu einer Spannungszunahme (s. auch KOHLRAUSCH (35)).

Der Cyclobutenring, einen solchen enthält XV, ist sehr stark gespannt. Dadurch sinkt die Wellenzahl der im wesentlichen gegen die $(\text{C}=\text{C})$ -Valenz im Ring erfolgenden

Ringschwingung ab, die Wellenzahlen der exocyclischen (C=C)-Valenzschwingungen nehmen zu. Damit läßt sich die außergewöhnlich hohe Wellenzahl 1690 cm^{-1} der symmetrischen exocyclischen (C=C)-Valenzschwingung zuordnen. Die Linie 1620 cm^{-1} entspricht der dazugehörigen antisymmetrischen Valenzschwingung, die Linie bei 1536 cm^{-1} der hauptsächlich gegen die Ringdoppelbindung erfolgenden Ringschwingung.[†])

Interessant ist ein Vergleich der exocyclischen (C=C)-Valenzschwingungen mit denen des δ - C_6Cl_8 . Folgendes ist dazu zu bemerken: Bei letzterem war die Intensität der symmetrischen Schwingung, deren Wellenzahl in beiden Verbindungen über der der antisymmetrischen liegt, etwa 30 mal größer als die der antisymmetrischen. Bei der untersuchten C_6Cl_6 -Verbindung dagegen liegen die jeweiligen Intensitäten in gleicher Größenordnung, insbesondere aber ist die antisymmetrische Schwingung intensiver als die symmetrische. Da die Ramanintensitäten für Konjugationseffekte recht empfindlich sind, liegt die Vermutung nahe, daß sich die Konjugationsverhältnisse bei den beiden betrachteten Substanzen beträchtlich unterscheiden. In der Tat, beim δ - C_6Cl_8 sind die exocyclischen Doppelbindungen konjugiert; die Ringdoppelbindung des α - C_6Cl_6 ist gleichfalls mit den exocyclischen Doppelbindungen konjugiert. Dagegen ist die beim C_6Cl_8 noch vorhandene Konjugation der exocyclischen Doppelbindungen beim α - C_6Cl_6 aufgehoben, sonst würde das π -Elektronen-System eines Cyclobutadiens (mit durchgehender Konjugation) vorliegen, dessen Existenz aus chemischen Gründen als unmöglich betrachtet wird. (Beim α - C_6Cl_6 liegt sog. "gekreuzte Kon-

[†]) Analoge, aber noch extremere (C=C)-Wellenzahlen wurden im Ramanspektrum einer C_8Cl_8 -Verbindung gemessen (36,37), die ähnlich dem hier untersuchten C_6Cl_6 gebaut ist, aber noch höhere Ringspannung besitzt.

jugation" vor. Durch diese Deutung werden die Unterschiede in den beobachteten Intensitätsverhältnissen verständlich, wenn auch nicht quantitativ erklärbar.

3. γ - C_6Cl_8 .

Im Ramanspektrum dieses Isomeren treten zwei starke Linien im Wellenzahlbereich der Kohlenstoffdoppelbindung auf; beide (1640 und 1602 cm^{-1}) sind polarisiert. Drei weitere intensive, polarisierte Linien finden sich bei 996 , 1012 und 1166 cm^{-1} . Ferner ist noch eine starke Linie bei 1206 cm^{-1} vorhanden, die bei einem Depolarisationsgrad von $\rho_n = 0,89 \pm 0,04$ als eindeutig depolarisiert betrachtet werden muß. (S.Abb.22)



Abb.22: Registrierung der Linie 1206 cm^{-1} mit senkrecht ($I_{\perp}$) und parallel ($I_{\parallel}$) zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Erregerlicht. Die beiden Linien sind hier parallel zur Ordinate verschoben wiedergegeben.

Außerdem wurde für die Doppellinie $931/943\text{ cm}^{-1}$ $\rho_n = 0,81 \pm 0,08$ gemessen. Wegen ihrer geringen Intensität konnten diese Linien nicht einzeln und genauer ausgemessen werden. Man kann annehmen, daß mindestens eine der beiden Linien, wahrscheinlich sogar beide, depolarisiert sind.

Die Tatsache, daß im $(C=C)$ - Bereich neben zwei polarisierten keine depolarisierte Linie vorhanden ist, im $(C-C)$ - Bereich dagegen depolarisierte Linien auftreten, läßt sich nur mit den Strukturen V und VIII vereinbaren (s.Tab.S.83). Abgesehen davon, daß die Struktur VIII wegen des bei ihr vorhandenen Cyclobutadienrings aus chemischen Gründen abgelehnt wird, ist sie auch auf Grund

der gemessenen (C=C)- Wellenzahlen eindeutig auszuschließen: Im Cyclobutenring des α - C_6Cl_6 liegt die für die Doppelbindung charakteristische Wellenzahl bei 1536 cm^{-1} . Die entsprechende Linie müßte für VIII noch tiefer liegen, analog der Beobachtung, daß die entsprechende Linie des Cyclopentadiens bei kleineren Wellenzahlen liegt als die des Cyclopentens. (Über den Einfluß der Ringspannung siehe S.63.) Die gemessenen Linien 1602 und 1640 cm^{-1} liegen also entschieden zu hoch, als daß sie als Schwingungen eines Moleküls der Struktur VIII erklärt werden könnten.

Da in der Regel der Depolarisationsgrad symmetrischer Ring- Valenzschwingungen kleiner ist als derjenige von Valenzschwingungen einer Kette, ist die Linie 1602 cm^{-1} als Schwingung zu deuten, die im wesentlichen gegen die Doppelbindung im Ring erfolgt, die Linie 1640 cm^{-1} ist der exocyclischen Doppelbindung zuzuordnen. Zur gleichen Zuordnung kommt man durch Vergleich der Linien über 900 cm^{-1} mit den beim Perchlorcyclopenten C_5Cl_8 erhaltenen Linien. Die Gegenüberstellung in Tab. 1 zeigt befriedigende Übereinstimmung.

Tab. 1 : Vergleich der Gerüstschwingungen von
 γ - C_6Cl_8 u. Oktachlorcyclopenten C_5Cl_8 .

γ - C_6Cl_8			C_5Cl_8		
ν (cm^{-1})	S		ν (cm^{-1})	S	
1602	8,55	p	1609	3,7	p
1166	1,2	p	1153	0,54	p
1012	1,05	p	1013	0,32	p
996	0,7	p	1142	0,16	p
1640	2,15	p(C=CCl ₂)			
1206	0,62	dp	1189	0,36	(dp)
943	0,1	dp	1032	0,33	dp
931	0,17	dp	905	0,40	dp
			888	0,20	

Bei den Linien 1142 und 1032 cm^{-1} von C_5Cl_8 , die keine direkten Entsprechungen im γ - Isomeren besitzen, handelt es sich möglicherweise um Schwingungsformen, bei denen das der Ringdoppelbindung gegenüberliegende C-Atom stark mitschwingt und die deshalb substituentenabhängiger sind.

Damit ist die Zuordnung des Fünfrings V für das γ - Isomere als gesichert zu betrachten; wie bereits in der "Problemstellung" vermerkt, ist die Fünfringstruktur auch chemisch gesichert und V nach ROEDIG (2) auch die weitaus wahrscheinlichste Struktur.

Daß van BREDERODE und GERDING (8) Struktur II, III oder IV zuordneten lag daran, daß von ihnen über 900 cm^{-1} keine Linie der Substanz als depolarisiert ausgemessen wurde. Für die Linie 1206 cm^{-1} bestimmten sie einen Depolarisationsgrad von 0,59. Diese Linie ist aber einwandfrei depolarisiert. (S. Abb. 22). Für die Doppellinie 931/943 cm^{-1} fanden sie eine einzige (als unscharf bezeichnete) Linie bei 939 cm^{-1} , die sie als polarisiert abschätzten. Aber die Autoren betonen selbst in ihrer Arbeit, daß ihre Messungen zu unvollständig sind, als daß man sichere Schlüsse aus ihnen ziehen könnte.

KOHLRAUSCH und WITTEK (31) und insbesondere REITZ (38, 39) haben Fünfringe bereits ausgiebig untersucht und u.a. die Ringschwingungen von C_5Cl_8 modellmäßig ermittelten Schwingungsbildern zugeordnet. Es wird hier auf eine solche Zuordnung und einen Vergleich mit diesen Autoren verzichtet, da die Nachmessung der C_5Cl_8 - Verbindung ergab, daß von ihnen angegebene, photographisch bestimmte, Polarisationszustände der zugeordneten Linien 905 und 1013 cm^{-1} falsch sind; außerdem wurden die Schwingungsbilder mit einem recht groben mechanischen Modell ermittelt, das Ringspannung, Konjugationseffekte und Wechselwirkungskraftkonstanten nicht berücksichtigte.

Die Vergleichstabelle 1 zeigt, daß der Gang der Intensitäten bei den polarisierten Linien für die beiden

Substanzen der gleich ist; bei den depolarisierten Linien zeigt sich eine kleine Abweichung. Außerdem fällt auf, daß die für das γ - C_6Cl_8 gemessenen Streukoeffizienten fast durchwegs um einen Faktor 2 bis 3 größer sind als die entsprechenden für die Vergleichssubstanz (s.S.55).

4. γ - C_6Cl_8 .

Mit $S = 15$ ist die polarisierte Linie bei 1562 cm^{-1} die weitaus intensivste Linie des Ramanspektrums. Eine weitere Linie im (C=C)- Bereich bei 1594 cm^{-1} ($S = 1,4$) ist depolarisiert. Im Fuß der polarisierten Linie befindet sich noch eine weitere, schwache ($S=0,6$), polarisierte Linie (1543 cm^{-1}).

Im Bereich der (C-C)- Valenzschwingungen befindet sich mit $S = 4,2$ die stärkste Linie bei 1252 cm^{-1} ; sie ist polarisiert. Polarisiert sind außerdem die Linien 1122 cm^{-1} und die Doppellinie $999/1005\text{ cm}^{-1}$. Eine intensive Linie ($S=0,9$) wurde noch bei 936 cm^{-1} gefunden, sie konnte jedoch nicht hinreichend von einer schwächeren bei 928 cm^{-1} getrennt werden. Der gemeinsame Depolarisationsgrad beträgt 0,78, so daß mindestens eine der beiden Linien als depolarisiert zu betrachten ist.

Das Auftreten der depolarisierten Linie bei 1594 cm^{-1} (im Infraroten sehr intensiv) läßt sich nur durch die Strukturen I, VI, XIII und XIV deuten. Bei den Kettenstrukturen XIII und XIV müßten jedoch die (C=C)- Wellenzahlen höher liegen. Beispielsweise liegt im Perchlorbutadien (s.S.57) die symmetrische (C=C)- Schwingung bei 1607 cm^{-1} . (Siehe auch die Spektren von α -, β - und ϵ - C_6Cl_8 .) Außerdem sollten bei den Kettenmolekülen die Intensitäten der beiden zu erwartenden symmetrischen (C=C)- Schwingungen in der gleichen Größenordnung liegen. Bei γ - C_6Cl_8 jedoch ist das Intensitätsverhältnis der

beiden Linien 1: 25.

Gegen den bereits für das δ - Isomere vergebenen Vierring VI spricht die Lage der symmetrischen (C=C)-Schwingung. Diese liegt beim Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 , bei 1576 cm^{-1} . Da in VI ein gespannter Vierring vorliegt, ist ein Wellenzahlanstieg der exocyclischen Valenzschwingungen zu erwarten. Das bedeutet, daß bei VI die entsprechende Wellenzahl sicher über 1576 cm^{-1} liegen müßte. (Beim δ - Isomeren wurde sie bei 1617 cm^{-1} gemessen.)

Somit verbleibt allein I als mögliche Molekülstruktur. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Perchlorcyclopentadiens C_5Cl_6 , zeigt befriedigende Übereinstimmung für die intensivsten Linien über 900 cm^{-1} (Tab. 2). Insbesondere liegt die symmetrische (C=C)- Schwingung

Tab. 2 : Vergleich der Ringschwingungen von γ - C_6Cl_8 und Hexachlorcyclopentadien C_5Cl_6 .

γ - C_6Cl_8		C_5Cl_6	
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	S	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	S
1562	15 p	1572	47 p
1252	4,2 p	1232	12,3 p
1122	0,6 p	1141	2,6 p
1005	0,32 p	(1331	0,25 p)
999			
1594	1,4 dp	1606	7,0 dp
928	0,2 dp	962	1,15dp
936	0,9 (dp)		

bei der Vergleichssubstanz bei 1572 cm^{-1} , so daß die Diskrepanz mit dem von BELLAMY (40) angegebenen Wert von 1500 cm^{-1} für das Cyclopentadienringgerüst auf die Chlorsubstitution zurückzuführen ist.

Die Zuordnung von Struktur I für das γ - Isomere widerspricht einer Deutung der schwachen Linie 1543 cm^{-1}

als Grundschiwingung des Moleküls, da in I nur zwei Normalschwiwingungen im (C=C)- Bereich vorhanden sein dürfen. (Auch für die Vergleichssubstanz wurden nur zwei Linien in diesem Bereich gefunden.) Die fragliche Linie muß demnach als Kombinationston gedeutet werden; möglicherweise aber handelt es sich um die ^{13}C - Isotopenlinie der symmetrischen (C=C)- Schwiwingung bei 1562 cm^{-1} . Sowohl Intensitätsverhältnis als auch Wellenzahldifferenz sind damit vereinbar. (Im Extremfall des starren Mitschwiingens des Chloratoms errechnet man eine Wellenzahldifferenz von 9 cm^{-1} , im anderen Extremfall der Schwiwingung "loser" C - Atome 30 cm^{-1} . Der gemessene Wert von 19 cm^{-1} liegt dazwischen.)

Ein Vergleich des UV-Spektrums von γ - C_6Cl_8 mit dem von Hexachlorpentadien zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Als einziger Unterschied ist bei der C_6Cl_8 -Verbindung eine Verschiebung von etwa $6\text{ m}\mu$ ins Langwellige feststellbar, die auf die Substitution der CCl_3 -Gruppe zurückzuführen ist.

5. Die Strukturen von α - , β - und ε - C_6Cl_8 .

Das Ramanspektrum des α - Isomeren zeigt bei 1624 cm^{-1} seine intensivste, polarisierte Linie. Weitere polarisierte Linien liegen bei 1604 und 1561 cm^{-1} . Die Linien bei 1553 (sehr intensiv im IR) und bei 1582 cm^{-1} ($\rho_n = 0,84$) scheinen depolarisiert zu sein. Im Bereich der (C-C)- Schwiwingungen ist die stärkste Linie bei 1201 cm^{-1} depolarisiert. Mehrere etwa gleich intensive Linien zwischen 1113 und 1169 cm^{-1} sind polarisiert. Insgesamt ist das Spektrum sehr linienreich.

Die intensivste Linie des β - Isomeren liegt bei 1639 cm^{-1} und ist polarisiert. Eine sehr starke polarisierte Linie liegt noch bei 1628 cm^{-1} , während die Linien bei 1566 und 1592 cm^{-1} mit $\rho_n = 0,86$ bzw. $0,85$ als depo-

larisiert zu betrachten sind.

Wenig Linien liegen im (C-C)- Bereich. Eine sehr intensive polarisierte Linie befindet sich bei 1167, eine bereits sehr viel schwächere bei 868 cm^{-1} . Eine depolarisierte Linie konnte in diesem Bereich nicht ausgemessen werden; lediglich die äußerst schwache bei 975 cm^{-1} besitzt einen sehr hohen Depolarisationsgrad und ist eventuell depolarisiert.

Die intensivste Linie des ϵ - C_6Cl_8 liegt bei 1607 cm^{-1} und ist ebenso wie die Linien 1588 und 1600 cm^{-1} polarisiert. Die starke Linie 1568 cm^{-1} ist dagegen depolarisiert. Im Wellenzahlbereich der (C-C)- Schwingungen befinden sich eine polarisierte Linie bei 1073 und eine Linie mit $\epsilon_n = 0,78 (\pm 0,02)$ bei 1231 cm^{-1} , die in (8) als depolarisiert angegeben wird. Sicher depolarisiert scheinen jedoch lediglich einige schwächere Linien zwischen 900 und 1000 cm^{-1} zu sein.

Bei allen drei Isomeren sind also im Wellenzahlbereich der (C=C)- Valenzschwingungen mindestens drei intensive ($S > 3$) Linien vorhanden, deren Wellenzahlen teilweise über 1600 cm^{-1} liegen. Damit ist für jede dieser Substanzen eine Kettenstruktur als gesichert zu betrachten, weil nur diese unter den zur Auswahl stehenden Strukturen mehr als zwei Normalschwingungen um 1600 cm^{-1} zulassen.

Zuordnung von α - und β - C_6Cl_8 :

Da für α - und β - C_6Cl_8 aus chemischen Befunden (10,11) offenkettige Perchlorhexatrienstrukturen (wie z.B. XII-XIII) anzunehmen sind, soll sich die Diskussion für diese beiden Isomeren im folgenden auf die Zuordnung einer dieser Strukturen beschränken. Es sei jedoch an dieser Stelle bemerkt, daß weder für α - noch für β - C_6Cl_8 die verzweigte Kette XIV spektroskopisch mit Sicherheit

ausgeschlossen werden kann (s.S. 76).

Zunächst fällt auf, daß das Raman- und das IR-Spektrum des β - Isomeren beide linienärmer sind als die entsprechenden Spektren des α - Isomeren. Insbesondere zeigt das IR - Spektrum des α - Isomeren keine Linien, die nicht auch im Ramanspektrum auftreten. Dagegen sind im IR - Spektrum des β - Isomeren mehrere Linien zu finden, die im Ramanspektrum nicht auftreten und umgekehrt. Da bei der trans - Kette XII im Gegensatz zur cis - Kette XIII das Alternativverbot anzuwenden ist, ist dies als Hinweis dafür zu betrachten, daß dem β - Isomeren die trans- und dem α - Isomeren die cis - Struktur zukommt.

Beim α - Isomeren ist die starke Ramanlinie 1604 im IR - Spektrum überhaupt nicht zu finden, die bei 1624 cm^{-1} hat eine äußerst schwache (fragliche) IR- Entsprechung bei 1620 cm^{-1} . Beim β - Isomeren ist zur Linie 1639 cm^{-1} keine, zu 1628 nur eine sehr schwache IR-Entsprechung zu finden.

Nach BELLAMY (40) nimmt im Infraroten die (C=C) - Intensität mit dem Vorrücken der Doppelbindung in die Kettenmitte ab. Die Linien 1628 (β - C_6Cl_8) und 1604 cm^{-1} (α - C_6Cl_8) sind demnach durch die totalsymmetrischen Schwingungen der endständigen Kohlenstoffdoppelbindungen zu deuten, die Linien 1639 (β) und 1624 (α) als die der mittleren Doppelbindung in der Kette. Tab. 3 zeigt, daß auch die gemessenen Streukoeffizienten mit obigen Entsprechungen übereinstimmen.

Tab. 3 : Gegenüberstellung der (C=C)- Linien von β -, α - und ϵ - C_6Cl_8 .

β - C_6Cl_8	α - C_6Cl_8	ϵ - C_6Cl_8
1639; 19,3; p	1624; 19,7; p	1607; 16; p
1628; 4,8; p	1604; 5,3; p	1588; 3,7; p
1566; 3,6; dp	1582; 6,6; dp	1568; 6,1; dp
(1607; 0,15;)	1561; 4,3; p?	1600; 2 ;p
1592; 1,3; dp	1553; 1,7; dp?	

Oben getroffene Zuordnung wird weiterhin dadurch gestützt, daß beim β - Isomeren keine antisymmetrische Valenzschwingung der Kohlenstoffeinfachbindung im Raman-spektrum zu finden ist, während beim α - Isomeren die stärkste Linie in diesem Bereich depolarisiert erscheint.

Bei einem Molekül der Struktur XII dürften jedoch wegen des Alternativverbots überhaupt keine antisymmetrischen Schwingungen im Ramanspektrum auftreten. Somit dürften die Linien 1566 und 1592 (sehr intensiv im Infraroten) im Ramanspektrum des β - Isomeren nicht erscheinen.

Diesen Sachverhalt könnte man durch eine Molekülverzerrung in der Lösung deuten, wodurch die strenge trans - Anordnung gestört wird. Dies könnte durch eine Drehung der endständigen Doppelbindungen aus der trans-Stellung geschehen, so daß ihre Gegentaktschwingungen im Ramanspektrum auftreten können.

Diese Deutung ist jedoch sehr unbefriedigend, weil beim β - Isomeren verhältnismäßig viele bei Struktur XII "verbotene" Linien auftreten; deren Intensität ist durchaus nicht immer gering. Deshalb muß man annehmen, daß das β - C_6Cl_8 - Molekül auch im unverzerrten Zustand keine reine trans - Struktur mit einem Symmetriezentrum besitzt. Es bietet sich folgender Ausweg:

Das aus STUART - BRIEGLEB - Kalotten aufgebaute Modell des Moleküls XII zeigt, daß eine ebene Atomanordnung wegen der sterischen Hinderung der Chloratome nicht möglich ist. Dadurch ist auch die freie Drehbarkeit um die Kohlenstoffeinfachbindung verhindert. Es liegen zwar die vier inneren C- Atome in einer Ebene, die beiden äußeren (C=C)- Bindungen (und damit die beiden äußeren C- Atome) aber liegen in einer dazu senkrechten Ebene. Für ihre gegenseitige Lage jedoch gibt es noch zwei Möglichkeiten: sie können sich entweder auf Verschiedenen Seiten der durch die vier C - Atome gebildeten Ebene oder auf der gleichen Seite befinden. Nur die erste Anordnung ("trans-trans") besitzt ein Symmetriezen-

trum für das Gesamtmolekül (Punktgruppe C_1), für die zweite Anordnung ("trans-cis") wird das Symmetriezentrum durch eine zweizählige Drehachse ersetzt (Punktgruppe C_2). Damit lassen sich die oben erwähnten "verbotenen" Linien ohne Zwang durch diese "trans-cis"- Form erklären: Da nur die Gruppe der vier inneren C- Atome ein Symmetriezentrum besitzt, ist mit einer angenäherten Gültigkeit des Alternativverbots nur für die (C-C)- Valenzschwingungen und die Schwingungen der inneren Chloratome sowie für einige Deformationsschwingungen zu rechnen, auf keinen Fall aber kann ein Alternativverbot für die (C=C)- Valenzschwingungen gelten.

Ebenso wie bei XII sind auch bei Struktur XIII zwei stereoisomere Formen möglich: je nach der gegenseitigen Lage der endständigen Doppelbindungen eine "cis-cis" und eine "cis-trans"- Form. Da die Streukoeffizienten der äußeren symmetrischen (C=C) - Schwingung für beide Isomere innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, ist für das α - Isomere die gleiche Gruppierung der endständigen Doppelbindungen wie beim β - Isomeren am wahrscheinlichsten, also die "cis-cis"- Form der Struktur XIII. Die "cis-trans"- Form kann aber spektroskopisch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei einem gleichzeitigen Vorliegen beider Stereoisomere könnten die Linien 1561 und 1553 cm^{-1} der " cis-trans"- Form zugeordnet werden. Außerdem wäre damit die auffallend große Anzahl gefundener Ramanlinien erklärt. Jedoch erscheint eine Wellenzahldifferenz von 43 bzw. 29 cm^{-1} für die symmetrischen bzw. antisymmetrischen (C=C)- Schwingungen der beiden stereoisomeren Formen als sehr hoch, weshalb diese Deutung nicht zutreffen dürfte.

Auch beim β - Isomeren ist eine zusätzliche, depolarisierte, L_1 nie im (C=C)- Bereich vorhanden, jedoch keine entsprechende polarisierte. Deshalb scheidet ein dem obigen analoger Deutungsversuch für das β - Isomere

aus: würde neben der "trans-cis"- Form auch die "trans-trans"- Form vorliegen, so müßte im Ramanspektrum mindestens eine zusätzliche polarisierte Linie im (C=C)-Bereich erscheinen, aber keine zusätzliche depolarisierte Linie (Alternativverbot!).

Die beobachteten "überzähligen" Linien sind vermutlich auf Molekülassoziationen zurückzuführen: kettenförmige Moleküle neigen im allgemeinen zu Anlagerungen.

Struktur des ϵ - C_6Cl_8 :

Die drei beobachteten intensiven Linien um 1600 cm^{-1} (die schwächere vierte Linie wurde erst aus der graphischen Entzerrung der Liniengruppe gewonnen) sprechen eindeutig für die Zuordnung einer Kettenstruktur. Van BREDERODE, GERDING und PRINS (8) diskutierten nur Fünfringstrukturen und schlossen deshalb auf Grund der Depolarisation der Linie 1568 cm^{-1} auf Struktur I, die als einzige der 5 Fünfringe mit dem Auftreten einer depolarisierten Linie in diesem Bereich vereinbar war.

Innerhalb der Kettenstrukturen jedoch ist die Zuordnung schwierig. Setzt man voraus, daß die "trans-cis"- Form von Struktur XII und die "cis-cis"- Form von XIII bereits für β - und α - C_6Cl_8 vergeben sind, so kommt noch die "cis-trans"- Form von XIII als mögliche Molekülstruktur in Betracht. Ebenso möglich ist die verzweigte Kette XIV, die wiederum in einer cis- (Punktgruppe C_s) und einer trans - Form (Punktgruppe C_2) vorliegen kann. Einige Hinweise für eine genauere Strukturzuordnung sind jedoch den Ramanspektren noch zu entnehmen:

Die Wellenzahlen der symmetrischen (C=C)- Schwingungen des ϵ - Isomeren liegen deutlich unter denen des α - und β - C_6Cl_8 . Dies läßt vermuten, daß sich die Struktur dieses Isomeren deutlich von den Strukturen der beiden anderen unterscheidet, also keine stereoisomere Form von XII oder XIII ist. Dies deutet auf die verzweig-

te Kette XIV.

Die symmetrische (C-C)- Valenzschwingung des ϵ - Isomeren liegt bei 1073, die antisymmetrische bei 1231 cm^{-1} . Die entsprechenden Linien des α - Isomeren sind 1169 und 1201 cm^{-1} , die des β - Isomeren 1167 und 1202 cm^{-1} . Die Wellenzahldifferenz der beiden Schwingungen ist also beim ϵ - Isomeren mit Abstand am größten. Auch dies ist mit dem Vorliegen einer verzweigten Kette gut vereinbar, da bei dieser die beiden (C-C)- Bindungen des Moleküls ein gemeinsames C - Atom besitzen. Dadurch sind die symmetrische und die antisymmetrische (C-C) - Valenzschwingung stärker miteinander gekoppelt als bei den Strukturen XII und XIII, bei denen zwischen den Einfachbindungen noch eine Doppelbindung liegt. Eine stärkere Kopplung verursacht aber ein weiteres Auseinanderücken der entsprechenden Schwingungen.

Darüber, ob die cis- oder die trans- Form von Struktur XIV im ϵ - C_6Cl_8 - Molekül vorliegt, läßt sich folgendes aussagen: Die cis- Form scheint wahrscheinlicher zu sein, da die Gleichtartschwingung der äußeren (C=C)- Bindungen verhältnismäßig tief liegt (1588 cm^{-1}).

In der Regel wird nämlich innerhalb einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen die Wellenzahl einer bestimmten Schwingung umso weiter absinken, je näher die dabei gleichzeitig schwingenden Bindungen im Molekül benachbart sind. (Bindungslockerung durch sterische Beeinflussung benachbarter aber nicht unmittelbar aneinander gebundener Atome!) So zeigt sich bei den drei kettenförmigen Isomeren ein Gang obiger Schwingung von 1628 cm^{-1} (β - C_6Cl_8) über 1604 (α) bis 1588 cm^{-1} (ϵ - C_6Cl_8). Bei der "trans-cis"- Form von XII ist nun tatsächlich die Entfernung der beiden CCl_2 - Gruppen größer als bei der "cis-cis"- Form von XIII. Am kleinsten aber ist der Abstand für die cis- Form von XIV, während bei deren stereoisomeren trans- Form der Abstand der CCl_2 - Gruppen größer ist als bei den

vorgenannten cis- Anordnungen dieser Gruppen. (Die sterischen Verhältnisse sind am besten an den Kalottenmodellen zu übersehen.) Also ist dem ϵ - Isomeren am ehesten die cis - Form von Struktur XIV als Molekülstruktur zuzuordnen. Da den Spektren jedoch keine weiteren diesbezüglichen Hinweise zu entnehmen sind, bleibt diese Zuordnung unsicher.

Abschließend sei nochmals festgestellt, daß dem β - Isomeren die "trans-cis"- Form von Struktur XII zugeordnet werden konnte, während dem α - C_6Cl_8 mit großer Wahrscheinlichkeit die " cis-cis"- Form von XIII zukommt. Das ϵ - Isomere schließlich besitzt mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur einer verzweigten Kette (XIV) mit cis- Stellung der äußeren CCl_2 - Gruppen.

VI. Eine allein auf die Infrarot - Spektren gestützte Strukturzuordnung.

Im folgenden soll versucht werden, ohne Berücksichtigung der Ramanspektren, also allein mit Hilfe der Infrarotspektren und des speziellen chemischen Befundes eine Strukturzuordnung zu treffen. Da im Absorptionsspektrum der Depolarisationsgrad als Meßgröße nicht existiert, sind Aussagen über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle aus dem IR - Spektrum nur begrenzt möglich. (Allein bei den IR - Spektren von Gasen gibt die beobachtete Bandenform Hinweise.) Lediglich aus Anzahl und Höhe der charakteristischen Frequenzen können Schlüsse gezogen werden. Dabei ergeben sich jedoch noch grundsätzliche Schwierigkeiten:

Bei Schwingungen längs der Kohlenstoffdoppelbindung ändert sich das Dipolmoment nur wenig. Das bedeutet, daß die Banden im (C=C)- Bereich im Vergleich zu anderen Banden schwach und unter Umständen gar nicht auftreten. (Im Gegensatz dazu sind die (C=C)- Schwingungen im Ramanspektrum recht intensiv, bei den in dieser Arbeit registrierten Spektren durchwegs am intensivsten.) Dadurch wird die Anzahl der Banden in diesem Bereich unsicher. Bei den in dieser Arbeit zu treffenden Strukturzuordnungen sind jedoch gerade diese Banden ausschlaggebend, da aus den Banden im Gebiet der Kohlenstoffeinfachbindungen (C-C und C-Cl) wegen ihrer großen Zahl keine entscheidenden Schlüsse gezogen werden können.

Eine weitere Tatsache erschwert eine nur auf die IR - Spektren gestützte Zuordnung noch mehr:

Im Infraroten erscheinen Obertöne verhältnismäßig intensiv im Gegensatz zum Ramanspektrum, wo Obertöne nur äußerst schwach und in den weitaus meisten Fällen gar nicht zu finden sind. In allen in dieser Arbeit aufgenommenen IR - Spektren sind um 800 cm^{-1} sehr intensive Banden der (C-Cl)- Valenzschwingungen vorhanden. Daher

kann aus den IR - Spektren allein nicht entschieden werden, ob nicht eine oder mehrere der Banden um 1600 cm^{-1} ein Oberton einer solchen (C-Cl)- Schwingung ist. (Wegen des größeren Dipolmoments treten die (C-Cl)- Banden im IR intensiver auf als die (C=C)- Schwingungen; bei den entsprechenden Ramanlinien ist es umgekehrt.)

1. δ - C_6Cl_8

Im (C=C) - Bereich tritt eine starke Bande bei 1575, eine etwas schwächere bei 1607 cm^{-1} auf. Setzt man voraus, daß es sich dabei nicht um Obertöne handelt, so können aus der Gesamtzahl der Strukturen nur VII und VIII in Strenge ausgeschieden werden VII, weil hier nur eine (C-C)- Bande auftreten dürfte VIII, weil die Wellenzahlen eines derart ungesättigten Vierrings bedeutend niedriger liegen müßten. Auch für die Fünfringe I, II und III liegen die Wellenzahlen etwas hoch. Alle übrigen Strukturen, auch die Kettenstrukturen, können als mögliche Strukturen für diese Substanz nicht ausgeschieden werden. Auch die Banden im (C-C)- Bereich erlauben keine weitere Auswahl. Auch bei den nachfolgenden Substanzen können diese nicht entscheidend für die Zuordnung herangezogen werden.

Berücksichtigt man, daß chemisch eine Vierringstruktur nachgewiesen ist (siehe S. 6), so kommen schließlich die Vierringe VI, IX und X als mögliche Strukturen in Betracht.

2. α - C_6Cl_6

Es sind drei IR - Banden im (C=C)- Bereich vorhanden: die stärkste bei 1548 und zwei weitere bei 1690 und 1620 cm^{-1} . Das bedeutet, daß Struktur XVI ausscheidet, da bei dieser nur zwei Banden in diesem Bereich auftreten dürften deren Wellenzahlen überdies merklich unter 1550 cm^{-1} liegen sollten. Da für α - C_6Cl_6 nur zwei

Strukturen zur Diskussion stehen, bedeutet dies, daß dieser Substanz auch bei ausschließlicher Auswertung des IR- Spektrums eindeutig Struktur XV zugeordnet werden kann.

3. γ - C_6Cl_8 .

Hier liegt die stärkste Bande des (C=C)- Bereichs bei 1640 cm^{-1} , eine weitere bei 1602 cm^{-1} . Die Cyclopentadienringe I, II und III scheiden für die Zuordnung ebenso wie die Vierringe VII, IX und X aus, da bei ihnen die charakteristischen Wellenzahlen niedriger liegen müßten; einer Zuordnung von Struktur XI widerspricht das Auftreten von zwei (C=C)- Banden, wenn man voraussetzt, daß die Bande bei 1602 cm^{-1} nicht der Oberton der starken Bande bei 800 cm^{-1} ist, was zwar dem Raman- nicht aber dem IR- Spektrum zu entnehmen ist. Nicht ausgeschlossen werden können die Kettenstrukturen. Erst, wenn man berücksichtigt, daß eine Fünfringstruktur chemisch gesichert ist, verbleiben allein IV und V als mögliche Molekülstrukturen.

4. γ - C_6Cl_8 .

Eine starke Bande befindet sich bei 1594, eine schwache bei 1560 cm^{-1} . Wegen der Höhe dieser Wellenzahlen können VII und VIII mit Sicherheit ausgeschieden werden. Alle anderen Strukturen, also auch sämtliche Fünfringe, die auf Grund der chemischen Befunde am wahrscheinlichsten sind, sind nicht auszuschließen.

5. α -, β - und ϵ - C_6Cl_8 .

Hier können die Strukturen ausgeschieden werden, bei denen alle (C=C)- Schwingungen deutlich unter 1600 cm^{-1} zu erwarten sind, also I,II und III sowie VII

und VIII. Setzt man voraus, daß es sich bei α - und β - C_6Cl_8 um unverzweigte Perchlorhexatriene handelt, so kann man aus dem linienärmeren IR- Spektrum des β - Isomeren schließen, daß dieses Molekül mehr "trans- Charakter" besitzt. Weitere Hinweise für die Strukturzuordnung sind den IR- Spektren nicht zu entnehmen.

Während also für alle untersuchten Substanzen eine sehr weitgehende Strukturauswahl aus der Vielzahl der insgesamt zur Diskussion stehenden Strukturen möglich ist, ohne daß eine wesentliche Heranziehung der Absorptionsspektren oder des speziellen chemischen Befundes notwendig ist, kann umgekehrt bei ausschließlicher Auswertung der IR- Spektren nur für α - C_6Cl_6 eine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden. Es zeigt sich also, daß ohne eine Aussage über die Symmetrieeigenschaften des Moleküls, wie sie das Ramanspektrum über den Depolarisationsgrad ermöglicht, eine eindeutige Konstitutionsermittlung nur in verhältnismäßig einfachen Fällen gelingt. Für diese muß in der Regel entweder ein linienarmes Spektrum vorausgesetzt werden, für das eine weitgehende Schwingungszuordnung der Banden durchführbar ist, oder es dürfen nur wenige Strukturen zur Auswahl stehen, die sich stark voneinander unterscheiden, wie es z.B. bei α - C_6Cl_6 der Fall ist.

Es sei jedoch an dieser Stelle bemerkt, daß der grundsätzlichen Überlegenheit der Ramanspektroskopie bei komplizierten Konstitutionsproblemen einige schwerwiegende Nachteile gegenüberstehen: Neben dem größeren apparativen Aufwand, der zur Aufnahme eines Ramanspektrums nötig ist, werden vor allem erheblich größere Substanzmengen benötigt als in der Infrarotspektroskopie. Dieser Nachteil entfällt ebenso wie die Beschränkung auf farblose Substanzen bei Ausnutzung des Resonanz- Raman - Effekts. Allerdings ist es hierbei wegen der damit verbundenen Absorption in

der untersuchten Probe meist unmöglich, ein auch nur annähernd vollständiges Ramanspektrum zu erhalten, wie es für die Strukturanalyse wünschenswert ist.

I. 5. Übersichtstafel zu den Erwartungsspektren.

Struktur	Fünfringe					Ketten		
	I	II	III	IV	V	XII	XIII	XIV
pol. Lin.	20	23	23	23	12	18	19	18
dep. Lin.	16	13	13	13	24	0	17	18
$\nu(\text{C}=\text{C})$ p	1	2	2	2	2	2	2	2
$\nu(\text{C}=\text{C})$ dp	1	0	0	0	0	0	1	1
$\nu(\text{C}-\text{C})$ p	4	6	6	6	3	1	1	1
$\nu(\text{C}-\text{C})$ dp	2	0	0	0	3	0	1	1

Struktur	Vierringe						$\alpha\text{-C}_6\text{Cl}_6$	
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XV	XVI
pol. Lin.	12	18	12	36	22	7	11	9
dep. Lin.	24	18	24	0	14	11	19	21
$\nu(\text{C}=\text{C})$ p	1	1	2	2	2	1	2	1
$\nu(\text{C}=\text{C})$ dp	1	0	0	0	0	0	1	1
$\nu(\text{C}-\text{C})$ p	3	4	2	5	5	2	2	2
$\nu(\text{C}-\text{C})$ dp	1-2	2-4	3	0	0	1	2	3-5

VII. Die charakteristische Linie bei ca. 400 cm⁻¹.

Es fällt auf, daß in den Ramanspektren von allen in dieser Arbeit und in (36) untersuchten perchlorierten Verbindungen eine intensive und stark polarisierte Linie zwischen etwa 375 und 425 cm⁻¹ zu beobachten ist (s.Tab. 4). Ihr Streukoeffizient liegt zwischen 0,6 und 1,5, ihr Depolarisationsgrad meist unter 0,15.

Tab. 4: Die charakteristische Linie um 400 cm⁻¹ bei Polychlorverbindungen.

	ν (cm ⁻¹)	S	ρ_n
Tetrachloräthylen	445	0,58	0,15
Hexachlorbutadien	425	0,86	0,09
Hexachlorcyclopentadien	410	0,76	0,03
Octachlorcyclopenten	392	1,46	0,06
Hexachlorbenzol	378	0,95	0,07
α - C ₆ Cl ₆	400	0,60	0,06
α - C ₆ Cl ₈	414	0,98	0,10
β - C ₆ Cl ₈	413	1,15	0,11
γ - C ₆ Cl ₈	388	1,33	0,01
δ - C ₆ Cl ₈	400	0,75	0,15
ϵ - C ₆ Cl ₈	416	0,58	0,01
ζ - C ₆ Cl ₈	411	1,3	0,07
α - C ₈ Cl ₈	361	0,96	0,23
β - C ₈ Cl ₈	377	1,42	0,07
C ₅ Cl ₅ COOH	401	0,35	0,05
C ₄ Cl ₄ (COOH) ₂ (Schmp 198°C)	404	0,2	
C ₄ Cl ₄ (COOH) ₂ (Schmp 174°C)	378	0,15	0,18

GERDING und HARING (42,43) haben in umfangreichen Untersuchungen an kettenförmigen Polychlorverbindungen festgestellt, daß eine solche Linie immer dann auftritt,

wenn im Molekül eine CCl_3 - oder eine $(\text{Cl}_2\text{C}=\text{C})$ - Gruppe vorhanden ist. Sie ordnen die Linie der symmetrischen "rocking"- Schwingung der Chloratome zu. GERDING und Mitarbeiter fanden diese Linie außerdem noch bei zyklischen Verbindungen, die Cl_2 - Gruppen enthalten.

Gegen die Zuordnung zur "rocking"- Schwingung sind jedoch Einwände zu erheben: Es gilt als allgemeine Regel, daß totalsymmetrische Valenzschwingungen- besonders, wenn sie Pulsationscharakter aufweisen- einen größeren Streukoeffizienten besitzen als die dazugehörigen Deformationsschwingungen. Totalsymmetrische Deformationsschwingungen besitzen auch einen höheren Depolarisationsgrad als totalsymmetrische Valenz- bzw. Ringschwingungen (siehe z.B.(44)).

Da in den weitaus meisten Spektren der untersuchten Polychlorverbindungen unter 850 cm^{-1} keine weitere stark polarisierte Linie von ähnlich hoher Intensität zu finden ist, muß deshalb die beobachtete Linie um 400 cm^{-1} einer totalsymmetrischen Valenzschwingung der Chloratome zugeordnet werden. Auch die gemessenen Wellenzahlen widersprechen einer solchen Zuordnung nicht, liegt doch beispielsweise bei Tetrachlorkohlenstoff die entsprechende Linie bei 459 cm^{-1} . Im Spektrum von Perchloräthylen C_2Cl_4 erscheint eine Linie bei 445 cm^{-1} mit einem Streukoeffizienten von $S = 0,58$ und einem Depolarisationsgrad von $g_n = 0,15$. Da über 445 cm^{-1} außer der $(\text{C}=\text{C})$ - Schwingung bei 1567 cm^{-1} nur noch eine depolarisierte Linie mit $S = 0,06$ bei 509 cm^{-1} auftritt, ist die Linie 445 cm^{-1} der Pulsationsschwingung der Chloratome zuzuordnen, während die polarisierte Linie 234 cm^{-1} der symmetrischen "rocking"- Schwingung des Moleküls entspricht. Wellenzahlen über 600 cm^{-1} sind nur für antisymmetrische $(\text{C}-\text{Cl})$ - Valenzschwingungen zu erwarten und für Moleküle, bei denen an keinem C - Atom mehr als

ein Cl - Atom substituiert ist.⁺)

Die für die perchlorierten Verbindungen charakteristische Linie kann also als totalsymmetrische (C-Cl)-Valenzschwingung gedeutet werden, die immer dann auftritt, wenn das Molekül C-Atome enthält, an die zwei oder mehr Cl - Atome gebunden sind. Die Wellenzahlhöhe scheint u.a. von der Größe des Moleküls abhängig zu sein. Dem Frequenzgang von Tetrachloräthylen über Hexachlorbutadien zu den kettenförmigen C_6Cl_8 - Isomeren ist zu entnehmen, daß die Wellenzahl umso weiter absinkt, je schwerer das Gerüst der C- Atome ist.

Bemerkenswert erscheint noch, daß bei nicht-perchlorierten Verbindungen die Linie eine ihrer charakteristischen Größen verliert. Die Streukoeffizienten der in Tab. 4 aufgeführten chlorierten Carbonsäuren liegen unter $S = 0,4$.

⁺) Hexachlorbenzol besitzt eine Linie bei 378 cm^{-1} mit $S = 0,95$ und $\eta = 0,07$, die neben der Ringpulsationschwingung die einzige polarisierte Linie des Spektrums und damit eindeutig der Pulsationsschwingung der Cl-Atome zuzuordnen ist. Daß diese Wellenzahl so niedrig ist, obwohl sich an jedem C- Atom des Moleküls nur ein Cl- Atom befindet, ist auf die starke Kopplung mit der Ringpulsation zurückzuführen, die bei Hexachlorbenzol infolge dieser Kopplung auf 1226 cm^{-1} gegenüber 992 cm^{-1} bei Benzol erhöht ist.

VIII. Die beobachteten Intensitäten der (C=C)- Valenzschwingungen.

In den in dieser Arbeit aufgenommenen Ramanspektren wurden sehr unterschiedliche Streukoeffizienten für die (C=C)- Valenzschwingungen ermittelt. Diese erscheinen zwar in allen diesen Spektren als die intensivsten Linien, jedoch schwanken die gemessenen Streukoeffizienten für die totalsymmetrische Schwingung zwischen 2,3 (C_2Cl_4) und 65 ($\delta - C_6Cl_8$), für die antisymmetrische zwischen 1,4 und 27, 5.

Es ist bekannt, daß beim Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen sowohl die Infrarot- (14) als auch die Ramanintensitäten (14, 44, 45) der entsprechenden Valenzschwingungen zunehmen. Während im Infraroten dieser Effekt verhältnismäßig schwach ist, liegt die Ramanintensität der gekoppelten Schwingung zweier konjugierter (C=C)- Bindungen etwa um eine Zehnerpotenz höher als die Intensität einer isolierten Doppelbindung. Diese Beobachtung hängt engstens mit der Erscheinung des Resonanz- Raman-Effektes zusammen.

Von BEHRINGER (25) wurde für die Ramanintensität im "fast strengen" Resonanzfall folgende Beziehung abgeleitet:

$$I_{e,e'}^{v_1,v_2} \sim I_0 \cdot (v_0 + v_{e,e'}^{v_1,v_2})^4 \cdot \frac{W_{e,e'}^{v_1,v_2} \cdot W_{e',e}^{v_1,v_2}}{(v_{e',e}^{v_1,v_2} - v_0)^2}$$

Dabei bedeutet $I_{e,e'}^{v_1,v_2}$ die Intensität, die einem Schwingungsübergang $v_1 \rightarrow v_2$ bei ungeändertem Elektronenniveau e_1 entspricht, I_0 ist die Intensität des pro Flächeneinheit einfallenden Erregerlichts der Frequenz v_0 , $W_{e,e'}^{v_1,v_2}$ bedeutet die Übergangswahrscheinlichkeit vom Niveau der Quantenzahlen e_1 und v_1 zum virtuellen

Zwischenniveau e' und v' , $\nu_{e'e_v}$ ist die diesem Übergang entsprechende Frequenz, also im strengen Resonanzfall die Elektronenabsorptionsfrequenz.

Diese Formel wurde mit einigen Vereinfachungen abgeleitet. Es fehlt eine Dämpfungskorrektur, die im Resonanzfall nötig ist; außerdem wurde zur Ableitung für die Polarisierbarkeit statt einer Summe über die verschiedenen Niveaus nur das Glied berücksichtigt, dessen Nenner im Resonanzfall am kleinsten wird. (Man beschränkt sich also auf die der Erregerfrequenz am nächsten liegende Elektronenfrequenz.) Will man die Formel im Nicht-Resonanzfall anwenden, so wird zwar durch die Vernachlässigung der Dämpfung kein Fehler gemacht, wohl aber durch die Beschränkung auf ein Glied der oben genannten Summe. Außerdem müßten für die Polarisierbarkeit noch Terme berücksichtigt werden, die im Nenner statt der Frequenzdifferenz deren Summe enthalten. Bei einer Wellenzahl von 45000 cm^{-1} der Elektronenabsorption betragen diese nicht berücksichtigten Terme etwa 10% der berücksichtigten. Bei langwelligerer Absorption ist dieser Fehler kleiner.

Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen durchwegs die π - Elektronen der Kohlenstoffdoppelbindung für die langwelligste Absorptionsstelle ν_{e1} im UV- Spektrum verantwortlich sind, sollte die BEHRINGERSche Formel am ehesten auf die Valenzschwingung der (C=C)- Bindung anwendbar sein.

In Abb.23 sind die Streukoeffizienten der totalsymmetrischen (C=C)- Valenzschwingungen in Abhängigkeit von $(\nu_{e1} - \nu_0)^{-2}$ aufgetragen. Es wurden auch Meßwerte herangezogen, die (37,41) entnommen sind. Von Substanzen, die mehr als zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten und damit mehrere symmetrische Schwingungen der (C=C)- Valenzen erlauben, wurde der Mittelwert der Streukoeffizienten dieser Schwingungen eingetragen (α -C₆Cl₆, α -C₈Cl₄).

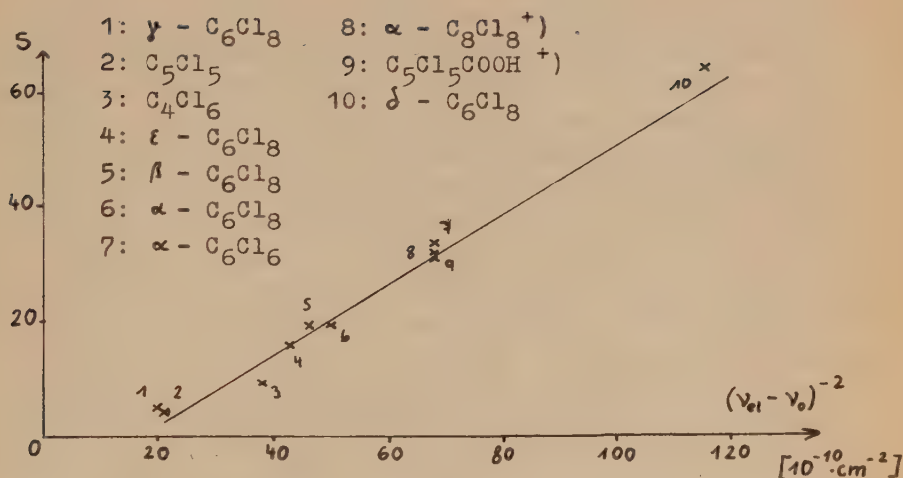


Abb. 23: Streukoeffizienten in Abhängigkeit vom "Resonanznenner". Mit $^+$) bezeichnete Werte sind (36) entnommen.

Es zeigt sich, daß die Streukoeffizienten im wesentlichen tatsächlich die erwartete Abhängigkeit zeigen, obgleich die Abweichungen teilweise über den Fehlergrenzen der Meßwerte liegen, was aber auf Grund der oben angeführten Vernachlässigungen nicht anders zu erwarten war.

Zur Frage "charakteristischer Intensitäten":

Schon seit den Anfängen der Ramanspektroskopie gibt es den Begriff der charakteristischen Frequenzen. Sie sind dem Molekülspektroskopiker ein unentbehrliches Hilfsmittel bei allen Zuordnungsfragen. Die zweite Größe, die man dem Molekülspektrum ohne großen Aufwand zumindest qualitativ entnehmen kann, die Intensität einer Ramanlinie oder einer Absorptionsbande, wird selten zur Analyse mit herangezogen. Lange waren neben den schwierigeren theoretischen Grundlagen apparative Mängel die Ursache dieser Vernach-

lässigkeit: man mußte zufrieden sein, der P_n -Platte die relativen Intensitäten innerhalb eines Spektrums entnehmen zu können. Ein Vergleich der Spektren verschiedener Substanzen jedoch war nicht durchführbar. Seitdem die moderne lichtelektrische Registrierung so weit entwickelt ist, daß Reproduzierbarkeit der Intensität innerhalb erträglicher Fehlergrenzen erreicht werden kann und über einen "Intensitätsstandard" (s.S. 91) auch die Intensitäten verschiedener Moleküle verglichen werden können, sind der analytischen Auswertung der "Spektrordinaten" keine grundsätzlichen Grenzen gesetzt. Wegen den bereits erwähnten größeren theoretischen Schwierigkeiten ist allerdings nicht zu erwarten, daß "charakteristische Intensitäten", die auf die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen oder Bindungen im Molekül zurückzuführen sind, in ähnlichem Ausmaß feststellbar sein werden wie charakteristische Frequenzen.

Die in dieser Arbeit gemessenen Intensitäten für die (C=C)-Valenzschwingungen zeigen große Schwankungen. Abb.23 zeigt jedoch, daß diese im großen und ganzen verschwinden, wenn man die I_n -Intensitätswerte mit dem "Resonanznenner" korrigiert.[†]) Diese Korrektur folgt unmittelbar aus der Theorie des Resonanz-Raman-Effekts und hat die Aufnahme der Elektronen-Absorptionsspektren zur Voraussetzung.

Damit ist gezeigt, daß es durchaus erfolgversprechend ist, systematisch "charakteristische Intensitäten" zu ermitteln. Es sei auch daran erinnert, daß die für perchlorierte Verbindungen charakteristische Schwingung um 400 cm^{-1} bei allen gemessenen Substanzen im Bereich

[†]) HACKER (46) korrigierte die Resonanz-Raman-Intensitäten von Azoverbindungen mit dem "Resonanznenner" und den Extinktionskoeffizienten der Elektronenbanden und kam damit gleichfalls zu einem annähernd charakteristischen Wert für die (N=N)-Valenzschwingung.

$0,6 < S < 1,4$ liegt; also kann auch bei dieser Schwingung der Streukoeffizient als annähernd charakteristisch bezeichnet werden. Um jedoch Intensitätsangaben wirkungsvoll zur Klärung von Zuordnungsproblemen heranziehen zu können, ist zunächst ein umfangreiches Datenmaterial von Intensitätswerten eindeutig zugeordneter Schwingungen notwendig. Zu diesem Zweck ist eine allgemeine Einigung über den zu verwendenden

Intensitätsstandard und die anzubringenden Korrekturen

wünschenswert. Dabei ist die Frage des Standards, die schon von verschiedenen Seiten erörtert wurde (z.B. (47, 13)), eigentlich von zweitrangiger Bedeutung, vorausgesetzt, daß sehr genau gemessene Umrechnungsfaktoren für die verschiedenen Standardlinien verfügbar sind. Trotzdem wäre es empfehlenswert, sich auf eine Standardlinie zu einigen und dafür eine L_1 -linie auszuwählen, die im mittleren Wellenzahlbereich des Spektrums liegt. Beispielsweise liegt die Cyclohexanlinie 801 cm^{-1} sicherlich günstiger als etwa die noch in dieser Arbeit benützte CCl_4 -Linie 459 cm^{-1} , weil durch ihre Verwendung als experimentell verwandter Standard die teilweise noch erheblichen Fehler im Korrekturfaktor für die spektrale Empfindlichkeit sich stark bemerkbar machen. Umso weiter die zu vergleichenden Linien im Spektrum voneinander entfernt sind, desto größer ist normalerweise die Unsicherheit für diese Korrektur.

Wichtiger als eine einheitliche Standardlinie ist eine Einigung über die an den beobachteten Intensitäten vorzunehmenden Korrekturen. Unbedingt notwendig ist selbstverständlich die Korrektur für die spektrale Empfindlichkeit, der benutzten Apparatur und die Auswertung der integrierten Linienintensität. (In den Katalogen von FENSKE u. Mitarbeiter (46,47) sind nur die Maximumsintensitäten angegeben.) Die russischen Autoren (siehe z.B. den Katalog

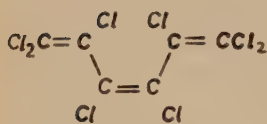
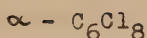
von LANDSBERG, BASCHULIN und SUSCHTSCHINSKI (51)) beschränken sich auf diese beiden Korrekturen. Um aber Reproduzierbarkeit unter verschiedenen Spektrographen zu erhalten, muß als weitere Korrektur noch der beobachtete Depolarisationsgrad einer Ramanlinie berücksichtigt werden. Sofern man sich auf eine Erregerlinie nicht beschränkt, sind diese Korrekturen für eine reproduzierbare Intensitätsangabe ausreichend. Da jedoch in zunehmenden Maße unterschiedliche Erregerlichtfrequenzen benutzt werden (UV- Licht, He- und Laseranregung), läßt sich auf die Dauer die ν^4 - Korrektur nicht umgehen. Dann aber können ohne zusätzlichen Aufwand die übrigen zur Bestimmung des Streukoeffizienten nötigen rechnerischen Korrekturen (s.S.31) ebenfalls durchgeführt werden, wobei eine einmalige zusammenfassende Tabellierung genügt. Zur Ermittlung "charakteristischer Intensitäten" ist schließlich noch eine zusätzliche Korrektur notwendig, die wie die auf S.89 angebrachte auf der Theorie des Resonanz- Raman-Effekts beruht, die aber vorerst noch nicht hinreichend gesichert ist.

IX. Zusammenfassung.

(1) Es wurden die Symmetrieeigenschaften von allen Strukturen, die für sechs C_6Cl_8 - Isomere und eine C_6Cl_6 - Verbindung zur Auswahl standen, durch theoretische Überlegungen bestimmt. Dazu wurde mit Hilfe der aus den Symmetrieelementen ermittelten Punktgruppe die Anzahl der in den verschiedenen Wellenzahlbereichen zu erwartenden Schwingungslinien der einzelnen Symmetrierassen für jede Struktur errechnet. Besonders beachtet wurden dabei die im Ramanspektrum meist sehr intensiven Valenz- und Ringschwingungen der Kohlenstoffatome. Außerdem wurde die Gesamtzahl der bei jeder Struktur insgesamt möglichen totalsymmetrischen und antisymmetrischen Grundschiwingung berechnet.

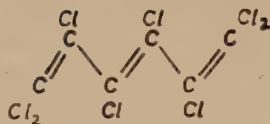
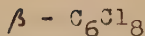
(2) Die Aufnahme der Ramanspektren geschah photoelektrisch. Besonderer Wert wurde auf die Bestimmung der Streukoeffizienten und der Depolarisationsgrade gelegt. Neben den Ramanspektren wurden auch die IR- und UV- Absorptionsspektren aller Substanzen aufgenommen.

(3) Für die Strukturzuordnung wurden die für die einzelnen Substanzen gemessenen Ramanspektren diskutiert und mit den durch Symmetriebetrachtungen ermittelten Erwartungsspektren verglichen. Die Strukturen von γ -, δ - und ζ - C_6Cl_8 und von α - C_6Cl_6 konnten ohne Bezugnahme auf den speziellen chemischen Befund und ohne wesentliche Hilfe der Absorptionsspektren aus der Gesamtheit aller zur Auswahl stehenden Strukturen eindeutig zugeordnet werden. Teilweise wurden die ermittelten Molekülstrukturen auch durch Vergleich der Ramanspektren mit den Spektren geeigneter Vergleichssubstanzen bestätigt, Für α -, β - und ϵ - C_6Cl_8 konnten offenkettige Strukturen gesichert werden. Folgende Strukturen konnten eindeutig zugeordnet bzw. als die weitaus wahrscheinlichsten (a, b, u. e) ermittelt werden:



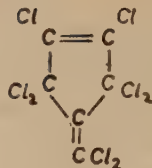
cis-cis

a

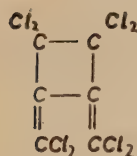


trans-cis

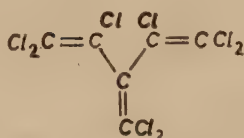
b



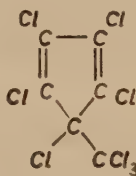
c



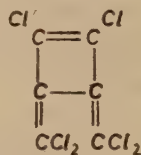
d



e



f



g

(4) Der Versuch, allein mit Hilfe der Infrarotspektren eine Strukturzuordnung durchzuführen, war nur für die C_6Cl_6 -Verbindung erfolgreich, für die nur zwei Strukturen zur Auswahl standen. Es zeigte sich, daß bei Strukturanalysen, die so wesentlich auf Symmetriediskussion beruhen wie bei den untersuchten Substanzen, die Ramanspektroskopie der Infrarotspektroskopie weit an Aussagekraft überlegen ist.

(5) Eine für perchlorierte Substanzen charakteristische Linie mit einem Streukoeffizienten zwischen 0,6 und 1,5 und einem Depolarisationsgrad, der meist kleiner als 0,15 ist, wurde im Wellenzahlbereich 375 bis 425 cm^{-1} gefunden. Diese Linie wurde der totalsymmetrischen (C-Cl)-Valenzschwingung von CCl_2 - bzw. CCl_3 -Gruppen zugeordnet.

(6) Es wurden auf den Zusammenhang zwischen den gemessenen Streukoeffizienten der totalsymmetrischen (C=C)- Valenzschwingungen und den Elektronenabsorptionsfrequenzen eingegangen. Die Übereinstimmung mit der Theorie des Resonanz- Raman - Effekts von BEHRINGER ist im Rahmen der notwendigen Vernachlässigungen befriedigend. Der Versuch, zu "charakteristischen Intensitäten" zu kommen, erscheint aussichtsreich und notwendig.

Herrn Prof.Dr.J.Brandmüller danke ich für seine Betreuung und Hilfsbereitschaft während der Ausführung der Arbeit und für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts. Herrn Prof. Dr.A.Roedig möchte ich für die Herstellung der untersuchten Substanzen im Chemischen Institut der Universität Würzburg danken. Ihm und seinen Mitarbeitern, Herrn Diplom-Chemiker B. Heinrich und Herrn Dr.G. Märkl, danke ich auch für zahlreiche Diskussionen. Schließlich gebührt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.

X.Literaturverzeichnis.

- 1 Roedig, A. und F. Bischoff: Naturwiss. 49, 448 (1962)
- 2 Roedig, A.: Liebigs Ann.chem. 569, 161 (1950)
- 3 Prins, H.J.: J.pr.Chem.(2) 89, 414 (1914)
- 4 Prins, H.J.: Rec.Trav.chim.Pays-Bas 65, 455 (1946)
- 5 Van der Linden, T.: Rec.Trav.chim.Pays-Bas 57,
401 (1938)
- 6 Prins, H.J.: Rec.Trav.chim.Pays.Bas 68, 898, (1949)
- 7 Prins, H.J.: Rec.Trav.chim.Pays.Bas 72, 253 (1953)
- 8 Van Brederode, H., H.Gerding und H.J.Prins:
Rec. Trav.chim. Pays.Bas 65, 184 (1946)
- 9 Bischoff, F.: Diplomarbeit, Würzburg 1953
- 10 Roedig, A.: Experientia 4, 305 (1948)
- 11 Roedig, A., E.Voss und E.Kuchinke: Liebigs Ann.chem.
580, 24 (1953)
- 12 Brandmüller, J., E.Ziegler und A.Roedig:
Naturwiss. 49, 466 (1962)
- 13 Brandmüller, J. und H.Moser: Einführung in die
Ramanspektroskopie, Darmstadt 1962
- 14 Jones, N., und C.Sandorfy: in W.West, Chemical
Applications of Spectroscopy, New York 1956
- 15 Kienitz, H.: in Ullmanns Encykl.d.techn.Chemie,
Band 2/1, München - Berlin 1961
- 16 Herzberg, G.: Infrared and Raman Spectra of
Polyatomic Molecules, New York 1954.
- 17 Wilson, E.B., J.C.Decius and P.C.Cross: Molecular
Vibrations, London 1955
- 18 Placzek, G.: in E.Marx, Handb. d.Radiologie,
Band 6/II, S.205, Leipzig 1934
- 19 Roedig, A., F.Bischoff, B.Heinrich und G.Märkl:
Liebigs Ann.Chem. 670, 8 (1963)

- 20 Schrötter, H.W.: Z.f.Angew.Physik 12, 275 (1960)
- 21 Schubert, M.: Exp.Tech.Physik 6, 203 (1958)
- 22 Pfeuffer, K.: Diplomarbeit München 1962
- 23 Gatterer, A., und J.Junkes: Arc.spectrum of iron, Specola Vaticana, 1947
- 24 Rea, D.G.: J.opt.Soc.Amer.49, 90 (1959)
- 25 Behringer, J.: Z.f.Elektrochem.62, 906 (1958)
- 26 Bernstein, H.J. und G.Allen: J.opt.Soc.Amer.45, 237 (1955)
- 27 Edsall, J.T., und E.B.Wilson: J.chem.Physics 6, 124 (1938)
- 28 Nielsen, G.R.: J.opt.Soc.Amer.20, 701 (1930)
- 29 Rank, D.H., und R.E.Kagarise: J.opt.Soc.Amer.40, 89 (1950)
- 30 Gerding, H., H.J.Prins und H.van Brederode: Rec.Trav. chim Pays-Bas 65, 168 (1946)
- 31 Kohlrausch, K.W.F., und H.Witte: Ber.Deutsch.Chem. Ges.75, 227 (1942)
- 32 Goubeau, H.: in Houben-Weyl: Meth.d.organ.Chemie, III/2, 769
- 33 Kilpatrick, J.E., und K.S.Pitzer: J.chem.phys.14, 463 (1946)
- 34 Lippert, E., und H.Brigge: Ber.Bunsenges.Physik. Chem.67, 415 (1963)
- 35 Kohlrausch, K.W.F.: Raman-Spektren, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd.9, Leipzig 1943
- 36 Ziegler, E.: Diplomarbeit München 1963
- 37 Brandmüller, J., und E.Ziegler: im Druck
- 38 Reitz, A.W.: Z.f.physik.Chem.(B) 35, 363 (1937)
- 39 Reitz, A.W.: Z.f.physik.Chem.(B) 38, 381 (1938)
- 40 Bellamy, L.J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955

- 41 Brandmüller, J., und E.Ziegler: Z.analyt.Chem.200,
299 (1964)
- 42 Gerding, H., und H.G.Haring: Rec.Trav.chim.Pays-
Bas 74, 957 (1955)
- 43 Gerding, H., und H.G.Haring: Rec.Trav.chim.Pays-Bas
74, 981 (1955)
- 44 Wolkenstein, M.W.: Struktur und physikalische Eigen-
schaften der Moleküle, Leipzig 1960
- 45 Behringer, J., und J.Brandmüller: Z.Elektrochem.
Ber.Bunsenges. physik.Chem.60, 643 (1956)
- 46 Hacker, H.: Diplomarbeit München 1964
- 47 Schrötter, H.W.: Z.f.Elektrochem.Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 64, 853 (1960)
- 48 Fenske, M.R., W.G.Braun, R.V.Wiegand, D.Quiggle,
R.H.melormicz and D.H.Rank: Analytical chem.19,
700 (1947)
- 49 IUPAP - Bericht, J.chem.Phys. 23, 1947 (1955)
- 50 Braun, W.G., D.F.Spooner and M.R.Fenske: Analyt.
Chem.22, 1074 (1950)
- 51 Suschtschinski, M.M., G.S.Landsberg, P.A.Bazhulin:
Hauptparameter der Kombinationsstreuungsspektren
von Kohlenwasserstoffen (Moskau 1956).

Lebenslauf des Verfassers.

Am 25. November 1938 wurde ich als Sohn des Bäckermeisters Engelbert Ziegler und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Glashauser, in Landau an der Isar geboren. Vom Herbst 1944 bis 1948 besuchte ich die dortige Volksschule, anschließend die Oberrealschule in Deggendorf. Nach dem Umzug meiner Eltern nach Deisenhofen bei München im Jahr 1953 besuchte ich die Oberrealschule an der Frühlingstraße in München, wo ich im Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1957/58 begann ich das Studium der Physik an der Universität München. Im Herbst 1959 bestand ich dort die Diplom-Vorprüfung. Ab Juni 1961 war ich im Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation beschäftigt. Im Februar 1964 bestand ich an der Universität München die Diplom - Hauptprüfung mit dem Gesamturteil "sehr gut".

